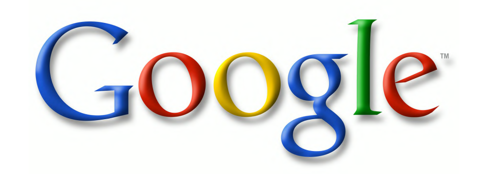








# THEORETISCHE CHEMIE

VOM STANDPUNKTE DER

AVOGADRO'SCHEN REGEL UND DER THERMODYNAMIK.

VON

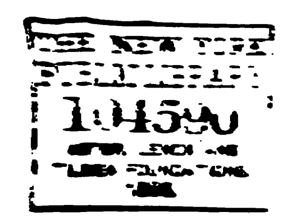
DR. WALTHER NERNST,
O. Ö. PROFESSOR UND DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN.

---

**ZWEITE AUFLAGE.**

MIT 86 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1898.

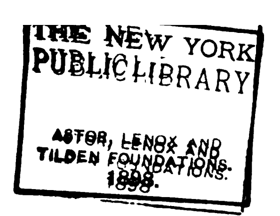


# THEORETISCHE CHEMIE

VOM STANDPUNKTE DER

AVOGADRO'SCHEN REGEL UND DER THERMODYNAMIK.

---


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
1898.

# Vorwort zur ersten Auflage.

Die nachfolgende Darstellung der theoretischen Chemie ist aus einer Einleitung entstanden, die ich vor etwa zwei Jahren für das von Herrn Dr. O. Dammer herausgegebene „Handbuch der anorganischen Chemie" (Bd. I, S. 1—358) verfasst habe; doch erfuhr sie, den weiteren Anforderungen entsprechend, die an ein selbständiges Lehrbuch, keine Einleitung in ein Spezialwerk, zu stellen sind, erhebliche Umgestaltungen und Erweiterungen. Es verlangte dies auch schon die Berücksichtigung der allerjüngsten Forschungen, die, ohne Aenderungen prinzipieller Natur an den neueren Theorien zu bedingen, den Ausbau der letzteren überraschend gefördert haben. Ich glaube überhaupt, dass gegenwärtig eine Epoche der ruhigen, aber erfolgreichen Ausarbeitung für die physikalisch-chemischen Forscher gekommen ist; die Ideen sind nicht nur vorhanden, sondern auch bis zu einem gewissen Abschlusse gereift. Glückliche neue Gedanken wirken ja stets befruchtend dadurch, dass sie eine Zeit erhöhter Schaffenslust im Gefolge haben, und so sieht man denn gegenwärtig mit seltener Einmüthigkeit die Forschung der verschiedenartigsten Kulturnationen mit dem Ausbau des Lehrgebäudes der theoretischen Chemie eifrig und erfolgreich beschäftigt.

In solchen Zeitläuften wird das Bedürfniss nach einer Darstellung der leitenden Ideen, die dem Schüler belehrend, dem Forscher rathend zur Seite steht, besonders lebhaft. Diesem Bedürfnisse geschieht, wie bekannt, nach jeder Hinsicht durch die beiden ausgezeichneten Bearbeitungen Ostwald's Genüge, nämlich den kurzen Grundriss und das grosse, im Neuerscheinen begriffene Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Ich hegte daher ernstliche Zweifel, ob eine neue Bearbeitung

des gleichen Gegenstandes von (wenigstens was alle wesentlichen Fragen anlangt) gleichen Gesichtspunkten sich empfehle. Allein die Variante „wenn's Viele bringen, so werden sie Manchem etwas bringen“ dürfte in solchen Fällen zutreffend sein, und meine Bedenken wurden schliesslich vollends durch die direkte Aufforderung Professor Ostwald's beseitigt, eine Sonderausgabe der Einleitung zu Dammer's Handbuch zu veranstalten, welchem Unternehmen sowohl der Herausgeber Herr Dr. Dammer, als auch der Verleger Herr F. Enke zuvorkommendste Unterstützung zu Theil werden liessen.

In einer Behandlung der theoretischen Chemie müssen naturgemäss die verschiedenartigsten Kapitel aus Physik und Chemie Platz finden; im Grunde ist letztere ja der Inbegriff dessen, was der physikalische Forscher von der Chemie und der chemische Forscher von der Physik nothwendig wissen muss, es sei denn, dass der Physiker die Physik und der Chemiker die Chemie durchaus als Spezialist betreiben will. Die Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem besonderen Zweige der Naturforschung bedeutet daher (und hierauf möchte ich Gewicht legen) nicht sowohl die Schaffung einer neuen, als vielmehr die Verknüpfung zweier, bisher ziemlich getrennter Wissenschaften.

Bei der Auswahl dessen, was die physikalische oder chemische Forschung für unseren Gegenstand erbracht hat, leitete mich weniger das Bestreben nach möglichster Vollständigkeit, welcher Aufgabe ich mich keineswegs gewachsen fühlte, als vielmehr der Wunsch, nur solche Erfahrungsthatsachen, die allgemeinere Bedeutung besitzen oder zu gewinnen versprechen, nur solche Hypothesen, die bereits als nützlich sich erwiesen haben, und schliesslich nur methodisch wichtige Anwendungen beider, seien sie rechnerischer, seien sie experimenteller Natur, eingehender zu behandeln; letzterem Bestreben trägt die Besprechung und Abbildung einer Anzahl wichtiger Laboratoriumsapparate Rechnung. Auch auf gelegentliche Beschreibung einfacher Vorlesungsversuche, die ich in meiner mehrjährigen Thätigkeit als Dozent der physikalischen Chemie erprobt habe, legte ich Gewicht.

Da ich das Lehrgebäude in erster Linie so, wie es gegenwärtig erscheint, weniger wie es geworden ist, also in einer durch die Zufälligkeiten geschichtlicher Entwicklung möglichst wenig getrübten Form zu schildern mich bemühte, so musste das historische Element

nothgedrungen zurücktreten; dies bedingte weiterhin, dass die neuere Litteratur hauptsächlich Berücksichtigung erfuhr. Ich hoffe, dass dies Verfahren mir nicht als ein Mangel an Pietät gegen jene bewundernswerthen Männer ausgelegt werden wird, die den Untergrund, auf dem wir heute bauen, erst durch ihre Arbeit geschaffen haben.

Bei der Ausarbeitung wurde mir immer klarer, dass für die theoretische Behandlung chemischer Prozesse, diesen wichtigsten Theil meiner Aufgabe, zunächst die Regel von Avogadro, die mir ein fast unerschöpfliches, von der Molekulartheorie geschenktes Füllhorn zu sein scheint, sodann die Lehrsätze der Energetik, unter deren Strenge sich alle Naturvorgänge beugen, die wichtigsten Grundlagen bilden. Diese Anschauung habe ich geglaubt im Titel meiner Schrift betonen zu sollen.

Beim Lesen der Korrekturen wurde ich von Herrn Dr. C. Hohmann mit grosser Freundlichkeit unterstützt.

Göttingen, im April 1893.

W. N.

---

# Vorwort zur zweiten Auflage.

In den fünf Jahren, die seit Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches verstrichen sind, hat die theoretische Chemie eine tiefer gehende Veränderung oder Ausgestaltung prinzipieller Natur kaum erfahren; wohl aber ist durch die emsige Forschungsarbeit, die im erwähnten Zeitraum gerade auf diesem Gebiete geherrscht hat, eine Fülle von neuem Material erbracht worden, das die Fruchtbarkeit der Auffassungsweise der neueren theoretischen Chemie in ein helles Licht setzt. Demgemäss habe ich bei der Neubearbeitung dieser Auflage in Plan und Anlage des Werkes kaum zu ändern gefunden; um so mehr war ich bestrebt, die neuesten Forschungsergebnisse als Anwen-

dungen der leitenden theoretischen Anschauungen möglichst in den Text zu verflechten. Man kann sich leicht überzeugen, wie wichtig und unentbehrlich für diese Arbeiten molekulartheoretische Betrachtungen gewesen sind und wie häufig auch die Thermodynamik jene Betrachtungen werthvoll unterstützt hat; demgemäss möchte ich den Standpunkt, von dem aus ich die erste Auflage schrieb, auch im Titel dieser Ausgabe beibehalten.

Leider hat sich die Ausarbeitung der neuen Auflage in Folge von Ueberhäufung mit anderweitiger, unaufschiebbarer Arbeit sehr verzögert, wobei ich insbesondere auch die Geduld des Herrn Verlegers auf eine harte Probe stellte.

Beim Lesen der Korrekturen unterstützten mich Professor Dr. Abegg, Dr. A. Coehn und Dr. H. Danneel mit unermüdlicher Freundlichkeit und grösstem Verständniss.

Göttingen, im September 1898.

W. N.



# Inhaltsverzeichniss.

## Einleitung
## in einige Grundprinzipien der jetzigen Naturforschung.

**Erfahrungsthatsachen und ihre hypothetische Verallgemeirung.** Als das gemeinschaftliche und nächstliegende Ziel der Physik d Chemie können wir jenes hinstellen, die Frage, welche Vorgänge rden sich bei einer gegebenen Anordnung eines (endlich ausgedehnten) stems abspielen, und welches wird der Zustand dieses Systems nach m Verlaufe einer bestimmten Zeit sein, in möglichst vielen Fällen, glichst gründlich und möglichst einfach zu beantworten. Zur Lösung ser Aufgabe erscheint es zunächst erforderlich, das System, dessen kunft wir erfahren wollen, zu realisiren und seine Geschichte zu vergen; von der Geschicklichkeit und den Hülfsmitteln des Beobachters rd es abhängen, mit welchem Erfolge die Aufgabe in Angriff gemmen wird, und letzterer wird wachsen mit dem Fortschritte der perimentirkunst.

Allein die unendliche Mannigfaltigkeit der uns interessirenden, der Natur vorkommenden Systeme einerseits und die unendliche beitskraft andrerseits, welche menschliches Bemühen auf die abliessende Durchforschung auch nur eines in Umwandelung begriffenen stems aufwenden müsste, würden den Naturforscher muthlos vor einer nmässigen Untersuchung der Naturerscheinungen zurückschrecken sen, wenn nicht zu den unmittelbaren Eindrücken der Sinneswahrhmungen noch ein anderweitiges Hülfsmittel hinzukäme. Dies Hülfsttel ist die theoretische Verwerthung der an verschiedenen stemen gemachten Erfahrungen, welche zunächst darin und nur darin steht, dass die an einem Systeme gemachte Wahrnehmung mittelst alogieschluss auf ein anderes übertragen wird. Wenn wir das Phämen des Fallens eines schweren Körpers an einem Punkte der Erderfläche studirt haben, so gelingt es alsbald, einige der beobachteten scheinungen auf andere Systeme, z. B. auf das Fallen eines schweren rpers auf einem anderen Punkte der Erdoberfläche zu übertragen. r glückliche Blick des Naturforschers zeigt sich nun gerade darin, s scheinbar ganz verschiedenartigen Naturerscheinungen Gemeinsame rauszufinden, und der Erfolg ist um so glänzender, je verschiedeniger die in Parallele gesetzten Erfahrungen anfänglich erschienen.

Die Uebertragung der in einem Falle gemachten Beobachtungen auf einen anderen ist natürlich zunächst mit Unsicherheit behaftet, kann aber durch wiederholte Bestätigung an der Hand der Erfahrung mit immer wachsender Zuversicht erfolgen, bis sie schliesslich den Rang eines empirischen Naturgesetzes erhält. Die Entdeckung eines solchen Gesetzes, wie z. B. dasjenige, welches die spezifische Wärme starrer Verbindungen aus gewissen Zahlenkoefficienten der einzelnen Elemente, den sogenannten Atomwärmen, zu berechnen erlaubt, bedeutet stets insofern einen grossen und unzweifelhaften Fortschritt, als es eine Fülle von Erfahrungsthatsachen in sich begreift und viele neue vorhersehen lässt.

Die Geschichte der exakten Naturwissenschaften lehrt uns, dass man auf zwei wesentlich verschiedenen Wegen zur Entdeckung eines neuen Naturgesetzes gelangen kann, von denen wir den einen als den empirischen, den zweiten als den theoretischen bezeichnen können. Man sucht entweder durch zweckmässige Beobachtungen ein reichhaltiges, womöglich zahlenmässig ausdrückbares Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen, zwischen denen man einen Zusammenhang vermuthet, zu sammeln und dann durch wiederum rein empirische Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse dem gewünschten Ziele sich zu nähern; auf diesem Wege fand man z. B. gewisse Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten. Der zweite Weg hingegen führt an der Hand eingehender Vorstellungen über das Wesen gewisser Erscheinungen durch rein spekulative Thätigkeit zu neuer Erkenntniss, über deren Richtigkeit der Versuch dann nachträglich zu entscheiden hat; so fand man durch kinetische Betrachtungen über die chemische Vereinigung und Dissociation mit einander reagirender Stoffe das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Von diesen beiden Wegen kann der erste in allen Fällen eingeschlagen werden und wird stets nach freilich meistens sehr mühevoller Arbeit zu gewissen Resultaten führen. Für die Werthschätzung eines so gewonnenen Naturgesetzes wird in erster Linie seine Anwendbarkeit massgebend sein, und die Bewunderung, die man ihm zollt, wird um so grösser sein, je zahlreicher und verschiedenartiger die Naturerscheinungen sind, über die das Gesetz Belehrung liefert. Darum bieten unstreitig das glänzendste Beispiel eines empirisch erschlossenen Naturgesetzes die Lehrsätze der Thermodynamik, die auf jeden Vorgang, den wir in der Natur sich abspielen sehen, anwendbar sind und daher bei der wissenschaftlichen Untersuchung jeder einzelnen Naturerscheinung Beachtung verlangen. Freilich wird auf der anderen Seite das Verständniss eines derartig umfassenden Naturgesetzes um so schwieriger und bedarf seine Handhabung um so längerer Uebung, je allgemeiner es ist, und gerade in dem erwähnten Falle sind die Schwierigkeiten der richtigen und vollständigen Anwendung auf eine einzelne Naturerscheinung häufig so gross, dass die glückliche Uebertragung der allgemeinen Prinzipien auf einen speziellen Fall einen unzweifelhaften wissenschaftlichen Erfolg bedeutet, obwohl das so gewonnene Ergebniss

als Ausnützung eines allgemeineren Satzes prinzipiell natürlich Neues nicht bietet.

So grosse Bedeutung diese rein induktive Forschungsmethode für den Fortschritt der Naturwissenschaft zu allen Zeiten besessen hat und besitzen wird, so sind wir doch unzweifelhaft tiefer in das Wesen der betrachteten Erscheinungen eingedrungen, wenn wir auf dem zweiten Wege, nämlich auf Grund eingehender Vorstellungen und ihrer konsequenten Durchführung zu einem neuen Naturgesetze gelangen, und dieser muss daher als der verlockendste erscheinen. Mit sicherem Erfolge werden wir ihn offenbar nur bei glücklicher Wahl der Vorstellungen, die wir der theoretischen Betrachtung zu Grunde legen, betreten können. Nun liegt es aber häufig in der Natur der Sache, dass wir diese fundamentalen Vorstellungen keiner direkten Prüfung durch das Experiment unterwerfen können, um über ihren Werth oder Unwerth zu entscheiden, und der mit ihnen vorschnell operirende Forscher schwebt fortwährend in der Gefahr, durch das Irrlicht unglücklich gewählter Grundannahmen auf Abwege geführt zu werden.

Derartige einer direkten Prüfung durch das Experiment mehr oder weniger unzugängliche Vorstellungen, wie die Annahme eines das Weltall erfüllenden Lichtäthers, der als von unwägbarer Masse sich unserer gänzlich an die Materie gebundenen Sinneswahrnehmung entzieht, oder die Vermuthung, dass alle Stoffe aus nicht weiter theilbaren, zwar endlichen, aber äusserst kleinen Massentheilchen bestehen, die eben wegen ihrer Kleinheit für die direkte Sinneswahrnehmung unfassbar sind, nennt man Hypothesen; ihre Einführung ist, wie oben erwähnt, nothwendig geworden, um zu einer tieferen Erkenntniss der Naturerscheinungen zu gelangen, welche zur Entdeckung neuer Gesetzmässigkeiten führt. Letztere werden dem Experimente zugänglich und der Erfolg beweist zwar durchaus nicht die Richtigkeit, wohl aber die Brauchbarkeit der Hypothese, während ein Misserfolg neben ihrer Unzweckmässigkeit auch die Unrichtigkeit der Vorstellungen, von denen wir ausgingen, überzeugend darthut.

Es ist die Hypothese demgemäss ein sehr wichtiges Hülfsmittel der Wissenschaft; keineswegs ist sie Selbstzweck (wenigstens nicht für den der exakten Naturwissenschaft Beflissenen), sondern sie muss den Beweis ihrer Existenzberechtigung dadurch beibringen, dass sie als Brücke bekannte Erfahrungsthatsachen mit einander verknüpft oder zu neuen uns gelangen lässt. Der Nutzen einer guten Hypothese besteht also wesentlich darin, unsere Kenntniss der Naturerscheinungen zu vertiefen und zu erweitern, d. h. dasselbe wie ein empirisches Naturgesetz zu leisten. Dass der menschliche Geist sich dem Ausbau der Hypothesen zu allen Zeiten, wenn auch in verschiedenem Grade, mit besonderer Vorliebe zuwandte, ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, dass die Genugthuung, welche die Erkenntniss eines neuen Naturgesetzes der Empfindung bereitet, grösser ist, wenn es deduktiv aus allgemeinen Gesichtspunkten, als wenn es induktiv an der Hand mühsamer Erfahrung erschlossen wird.

Wir können also zusammenfassend sagen, dass neben der experimentellen Arbeit, nämlich der unmittelbaren Wahrnehmung und der messenden Verfolgung der Naturerscheinungen, die spekulative Thätigkeit des Forschers wesentlich auf die Auffindung möglichst allgemeiner Gesetze und möglichst brauchbarer Hypothesen gerichtet sein muss. Die Möglichkeit, solche spekulativ gefundenen Theoreme in Worte oder Formeln zu fassen, bringt einerseits den Vortheil, dass an der weiteren Prüfung auch Andere, nicht nur der Entdecker, theilnehmen können; andrerseits kann der Sachkundige nach Kenntnissnahme eines wirklich neuen und brauchbaren allgemeinen Theorems jederzeit eine Fülle von Einzelerscheinungen vorhersehen. „Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, er gewinnt auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen weiter arbeiten zu lassen. Er gewinnt die Einsicht in den zukünftigen Verlauf dieser selben Phänomene. Er gewinnt in Wahrheit Fähigkeiten, wie sie abergläubische Zeiten einst bei Propheten und Magiern suchten." (Helmholtz, Goethe-Rede 1892.)

Wir sind nun zur Zeit im Besitze einiger Erfahrungssätze und Hypothesen, die von weitgehendster Anwendbarkeit zwar für jeden Zweig der Naturforschung sind und demgemäss einer didaktischen Behandlung jedes einzelnen vorangestellt zu werden verdienen, aber ganz besondere Berücksichtigung bei Darlegung des gegenwärtigen Standes der theoretischen Chemie erheischen. Ist doch der Satz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes erst bei der chemischen Forschung zu klarem Bewusstsein gekommen. Der Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie hat einen besonderen Zweig der Chemie, die Thermochemie, ins Leben gerufen und die Fruchtbarkeit des Satzes von der Verwandelbarkeit der Wärme (zweiter Hauptsatz der Wärmetheorie) in äussere Arbeit hat sich vielleicht nirgends glänzender gezeigt als in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Die Atom- und Molekularhypothese schliesslich scheint gerade für die Auffassung des Wesens der chemischen Verbindungen unentbehrlich zu sein.

**Maasssystem.** Wie schon betont, muss es das stete Bemühen des Naturforschers sein, seine Wahrnehmungen auf eine zahlenmässig angebbare Form zu bringen, d. h. neben der qualitativen Seite der Erscheinungswelt die quantitative zu ergründen. Eine Beschreibung eines Phänomens ist häufig unverständlich oder irreführend, die Wiederholung der Beobachtung durch Andere äusserst erschwert, wenn über die Grössenordnung der beobachteten Wirkungen Angaben fehlen. Ebenso scheint für die didaktische Behandlung der Naturerscheinungen ein steter Hinweis auf die quantitativen Verhältnisse unerlässlich.

Die Festsetzung der Maasseinheiten erfolgt zunächst ganz willkürlich und so hat man sich über die Fundamentaleinheiten der Länge, der Masse, der Zeit und der Temperatur nach mehr oder minder

zufälligen praktischen oder historischen Rücksichten geeinigt. In ähnlicher Weise könnte man für andere Grössen, die wir mit dem Fortschritte unserer Naturerkenntniss in immer wachsender Zahl kennen und messen gelernt haben, neue Einheiten willkürlich festsetzen, wie denn solche Einheiten auch noch in grosser Zahl im Gebrauch sind; es sei nur an die Ausdrücke: Druck von $a$ Atmosphären, Leuchtkraft von $b$ Normalkerzen, elektromotorische Kraft von $c$ Daniell, Verbrennungswert von $d$ Kalorien u. s. w. erinnert.

Es bedeutete daher einen entscheidenden Fortschritt, als Gauss (1832) und Weber (1852) zunächst an dem Beispiele magnetischer und elektrischer Grössen zeigten, wie diese Willkür, wenn auch nicht völlig aufzuheben, so doch ausserordentlich einzuschränken ist. Der Weg, den diese Forscher einschlugen, bestand in der Benutzung von Naturgesetzen zur Festsetzung neuer Maasseinheiten.

Anstatt z. B. die Intensitäten galvanischer Ströme auf irgend eine Weise mit einander zu vergleichen und sich demgemäss auf ihre relative Messung zu beschränken, benutzten sie die elektrodynamische Wechselwirkung verschiedener Ströme auf einander, um die Stromstärke auf die oben erwähnten Fundamentaleinheiten zurückzuführen, und definirten so die Stromstärke 1 im absoluten Maasse als diejenige, bei der zwei in derselben Axe befindliche Stromstücke von je 1 cm Länge im grossen Abstande $L$ die Kraft $\frac{1}{L^2}$ im mechanischen Maasse ausüben. Die Einheit des Widerstandes ergiebt sich dann sofort als diejenige, in welcher der so definirte Strom 1 in der Zeiteinheit eine der Arbeitseinheit äquivalente Wärmeeinheit entwickelt, und die elektromotorische Kraft wird mit Hülfe des Ohm'schen Gesetzes definirt als die Spannung an den Enden eines Leiters, der den Widerstand 1 besitzt und von dem Strome 1 durchflossen wird[1]).

Keineswegs ist diese Methode, die neuen Maasseinheiten auf die vorhandenen zurückzuführen und somit die relative Vergleichung neuartiger Grössen durch ihre Zurückführung auf andersartige, deren Maasseinheiten gegeben sind, zu ersetzen, ganz frei von Willkür; im obigen Falle kann man der Definirung der Stromeinheit natürlich ebenso gut eine andere Form oder Lage der Stromtheile zu Grunde legen und man kann, was ebenfalls bereits Gauss und Weber betonten, anstatt der elektrodynamischen Erscheinungen die elektrostatischen Fernewirkungen freier Elektricität zur Aufstellung eines elektrischen Maasssystems benutzen. Aber offenbar wird die Willkür durch das Prinzip von Gauss und Weber ganz ungeheuer eingeschränkt. Wichtiger aber ist noch, dass zahlreiche Naturgesetze durch die Einführung des absoluten Maasssystems in Folge des Wegfallens der Proportionalitätsfaktoren eine ungemein einfache Form annehmen, und dass daher das absolute Maasssystem der Physiker den Sachkundigen wie ein gutes Theorem zum Inhaber einer Fülle von Detailkenntnissen

[1]) Näheres siehe F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, Anhang.

macht, indem es über zahlreiche Einzelheiten der Messkunde auf den verschiedenartigsten Gebieten Kenntniss und Aufklärung giebt.

Uebrigens ist man keineswegs an die Wahl der vier oben erwähnten, bisher allgemein benutzten Fundamentaleinheiten gebunden: mit Hülfe des Newton'schen Gravitationsgesetzes liesse sich die Masse durch Länge und Zeit ausdrücken (Maxwell), mit Hülfe der Gasgleichung $p.v = R.T$ könnte man, indem man $R = 1$ setzte, die Temperatur als Energiegrösse im mechanischen Maasse ausdrücken. Aus mehreren Gründen würden solche Festsetzungen, wenigstens zur Zeit, unzweckmässig sein, und man thut daher gegenwärtig wohl gut daran, auf die Entdeckung neuer brauchbarerer Naturgesetze zu warten, um die Zahl der Fundamentaleinheiten weiter zu verringern. Natürlich wird man die letzteren so wählen, dass sie mit grösstmöglicher Genauigkeit direkt zu messen sind; dies gilt von Länge, Masse, Zeit, Temperatur in hohem Maasse, nicht aber z. B. von der Energie, die aus diesem Grunde als Fundamentaleinheit nicht in Betracht kommen konnte.

**Unzerstörbarkeit des Stoffes.** Zahllose Versuche haben gelehrt, dass weder bei physikalischen Veränderungen eines Stoffes (wie z. B. durch Druck, Temperatur, Magnetisirung etc.) noch bei chemischen Umsetzungen desselben eine Veränderung seiner Masse (gemessen z. B. durch die Anziehung der Erde) stattfindet (Lavoisier). Für die Richtigkeit des Satzes sprechen die zahllosen chemischen Analysen und Synthesen; trotz der mächtigen chemischen Prozesse, die auf der Sonne vor sich gehen, wirkt ihre Anziehung auf die Planeten unverändert fort — ein ausserordentlich scharfer Beweis dafür, dass bei diesen Prozessen die Gesammtmasse der Sonne ungeändert bleibt.

Die Frage, ob das Gewicht eines Reaktionsproduktes gleich der Summe der Gewichtsmengen der reagirenden Körper ist, wurde neuerdings einer sehr genauen Prüfung von H. Landolt unterzogen (Ber. d. d. chem. Ges. [1893] **26**. 1820; Zeitschr. f. phys. Chem [1893] **12**. 1). Es ergab sich, dass in den untersuchten Fällen die Gewichtsänderungen, die mit der chemischen Reaktion verknüpft sind, höchstens einige Milliontel, wahrscheinlich jedoch viel weniger, betrugen, in keinem Falle aber sicher nachweisbar waren.

**Verwandelbarkeit des Stoffes.** Die Eigenschaften eines Stoffes ändern sich mit den äusseren Umständen, unter denen wir ihn untersuchen, doch entspricht im Allgemeinen einer kleinen Aenderung der äusseren Bedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur, auch nur eine kleine Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Stoffes. Bringen wir hingegen verschiedene Stoffe, z. B. Zucker und Wasser, Schwefel und Eisen u. s. w., zusammen, so geht häufig auch unter konstant erhaltenen äusseren Bedingungen eine tief gehende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe vor sich, die zur Bildung von im Vergleich zu den ursprünglichen in vieler Hinsicht ganz verschiedenen Stoffen führt. Es vermag also dieselbe Materie unter gleichen äusseren Bedingungen ganz verschiedene äussere Eigenschaften anzunehmen, die Materie ist in einander verwandelbar.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen aber ist die Verwandelbarkeit der Materie an gewisse Bedingungen geknüpft. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes liefert die erste Beschränkung.

nämlich, dass es sich jedenfalls nur um Ueberführbarkeit gleicher Gewichtsmengen von Stoffen verschiedener Eigenschaften handeln kann; die weitere nach dieser Richtung hin aufgespeicherte Erfahrung — das Resultat vieler mühevoller Arbeiten des chemischen Laboratoriums, von den Versuchen, welche die Alchymisten anstellten, um unedle Metalle in Gold zu verwandeln, bis zu den bewunderungswürdigen Synthesen unserer heutigen Organiker — brachte die weitere Erkenntniss, dass im Allgemeinen selbst gleiche Gewichtstheile stofflich verschiedener Materie in einander nicht überführbar sind.

**Einfache und zusammengesetzte Stoffe.** Unzählige Versuche, welche darauf hinzielten, einerseits zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen — chemische Analyse —, andrerseits durch Zusammenbringen verschiedener Stoffe einen neuen zu erzeugen — chemische Synthese —, haben zu der Ueberzeugung geführt, dass man bei der Zerlegung der in der Natur vorkommenden Stoffe stets zu einer Anzahl weiter nicht zerlegbarer, der sogenannten Grundstoffe oder Elemente, gelangt, deren man bisher etwa 70 hat isoliren können. An diesen Grundstoffen scheiterte bis jetzt jeder Versuch einer weiteren Zerlegung; aus diesen Grundstoffen aber lassen sich durch geeignete Operationen die uns bekannten Stoffe sämmtlich synthetisch herstellen. In einander überführbar sind demgemäss nur diejenigen Stoffe, welche die gleichen Elemente und zwar von jedem einzelnen die gleiche Gewichtsmenge enthalten.

**Unzerstörbarkeit der Energie.** (Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Viele fruchtlose Bemühungen, ein Perpetuum mobile, d. h. eine Maschine zu erfinden, die fortwährend und ins Unbegrenzte von sich aus äussere Arbeit zu leisten vermag, haben schliesslich zu der Ueberzeugung geführt, dass eine solche unmöglich und der Gedanke, welcher der Konstruktion einer solchen zu Grunde liegt, im Widerspruch mit einem Naturgesetze sei. Dies Naturgesetz lässt sich in folgender Weise formuliren: Unterwirft man ein beliebiges System einem Kreisprozesse, d. h. lässt man irgend welche Veränderungen mit demselben vor sich gehen, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzuführen, so ist die während des Kreisprozesses vom Systeme geleistete äussere Arbeit $A$ proportional der hierbei aufgenommenen Wärmemenge $W$, d. h. es ist

$$A = J\,W; \qquad \text{(a)}$$

der Proportionalitätsfaktor $J$, das mechanische Wärmeäquivalent, ist unabhängig von der Natur des betrachteten Systems, und sein numerischer Werth variirt nur mit dem Maasssystem, nach welchem wir Wärmemenge und äussere Arbeit messen.

Wird irgend ein System einer beliebigen Aenderung unterworfen, so werden im allgemeinen folgende Energieänderungen damit verbunden sein: 1. es wird eine gewisse Wärmemenge aufgenommen oder abgegeben werden; 2. es wird von dem System eine gewisse äussere

Arbeit geleistet oder ihm zugeführt werden; 3. der gesammte Energieinhalt des Systems wird ab- oder zunehmen. Ganz allgemein muss bei jedem Vorgang die Abnahme der gesammten Energie $U$ (also die an die Umgebung abgegebene Energie) gleich der vom System geleisteten äusseren Arbeit $A$ vermindert um die aufgenommene Wärmemenge $Q$ sein, d. h. es besteht die Beziehung

$$U = A - Q \quad \ldots \ldots \ldots \quad \text{(b)}$$

Natürlich müssen in dieser Gleichung alle Grössen nach der gleichen Energieeinheit gemessen, also z. B. Wärmemengen im Arbeitsmaass ausgedrückt werden.

Jede der drei Grössen kann natürlich auch negativ werden, $Q$, wenn bei der Veränderung Wärmeentwicklung, $U$, wenn eine Zunahme des Energieinhalts, und $A$, wenn eine Zufuhr von äusserer Arbeit erfolgt. Wenn das betrachtete System aus reaktionsfähigen Stoffen und seine Veränderung in einem chemischen Umsatze besteht, so bedeutet $-Q$ die Reaktionswärme, $U$ die Aenderung des Energieinhalts der Stoffe, welche durch den Umsatz hervorgebracht wird, und $A$ die bei der Reaktion geleistete äussere Arbeit, welche in der Ueberwindung des äusseren Druckes besteht und demgemäss nach Obigem positiv ist, wenn mit der Reaktion eine Volumvermehrung, negativ, wenn mit der Reaktion eine Volumverminderung des Systems verbunden ist. Wenn, wie häufig der Fall, die äussere Arbeit verschwindend ist, so wird $U$ einfach gleich der während der Reaktion entwickelten Wärmemenge.

Bringen wir ein System, nachdem es irgendwelche Aenderungen erlitten hat, wieder auf seinen Anfangszustand, so ist nach Gleichung (a) die vom System geleistete Arbeit gleich der zugeführten Wärmemenge; also muss nach Gleichung (b) $U$ gleich Null werden, d. h. das System besitzt denselben Energieinhalt, wie vor der Veränderung; letzterer ist also durch den jeweiligen Zustand des Systems völlig bestimmt.

Es muss daher auch $U$ als eindeutige Funktion der den Zustand des Systems charakterisirenden Variablen sich darstellen, $dU$ also auf die Form eines vollständigen Differentials sich bringen lassen. Handelt es sich z. B. nur um Leistung äusserer Arbeit gegen einen äusseren Druck, so ist im allgemeinen der Zustand eines Systems durch Temperatur $T$ und Volumen $v$ eindeutig bestimmt, und wir dürfen setzen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Die Gleichung (b) ist, wie erwähnt, auf jeden Vorgang anwendbar; denn sie ist der unmittelbare analytische Ausdruck des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Eine Aenderung des Energieinhalts eines Systems kann auf die mannigfachste Weise erfolgen, theils durch blosse Temperaturänderung, theils durch isotherme Zustandsänderungen, theils durch beides zugleich. Im ersten Falle wird die Aenderung der Energie durch das Produkt von Wärmekapazität des Systems und Temperaturänderung, im zweiten durch eine gewisse Energiegrösse

(latente Wärme, Reaktionswärme u. dgl. + äusserer Arbeit) gemessen, deren Bestimmung meistens leicht und sicher erfolgt; der dritte Fall schliesslich lässt sich stets auf die beiden vorhergehenden zurückführen, wie folgende Ueberlegung zeigt.

Ein System erleide eine beliebige Umwandlung und gleichzeitig steige seine Temperatur von $T$ auf $T + t$. Wir denken uns den Vorgang nun auf folgenden beiden Wegen geleitet: ein erstes Mal spiele sich der Vorgang bei konstanter Temperatur $T$ ab, wobei die Energieänderung $U_T$ betrage, und hierauf werde das System auf $T + t$ erwärmt, wozu es der Zufuhr von $Kt$ Kalorien bedarf, wenn $K$ die Wärmekapazität des Systems bedeutet, nachdem das System die Aenderung erlitten hat. Ein zweites Mal werde das System zunächst von $T$ auf $T + t$ erwärmt, wozu es einer Wärmezufuhr von $K_0 t$ Kalorien bedarf, wenn $K_0$ die anfängliche Wärmekapazität bedeutet, und hierauf erst spiele sich der Vorgang ab, der nunmehr mit einer Energieänderung im Betrage von $U_{T+t}$ verbunden ist. Die Erwärmung wird so geleitet, dass sie keine Leistung äusserer Arbeit verursacht: wenn es sich also z. B. um die Erwärmung einer Gasmasse handelt, so muss sie bei konstant erhaltenem Volum erfolgen u. dgl. Auf beiden Wegen gelangen wir vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustande; also müssen nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie auch die Energieänderungen in beiden Fällen die gleichen sein; im ersten Falle beträgt nun aber die Abnahme der Gesammtenergie $U_T - Kt$, im zweiten $U_{T+t} - K_0 t$; es muss also die Beziehung bestehen:

$$U_T - Kt = U_{T+t} - K_0 t$$

oder

$$K_0 - K = \frac{U_{T+t} - U_T}{t}.$$

Der rechts befindliche Ausdruck bedeutet nun aber die Zunahme der betrachteten Energieänderung pro Grad Temperatursteigerung, und diese Grösse, die für kleine Werthe von $t$ mit $\frac{dU}{dT}$ zu bezeichnen ist, muss nach obigem Satze gleich der Differenz der Wärmekapazitäten des Systems vor und nach der Veränderung sein. Betrachten wir z. B. den Vorgang des Gefrierens, so besagt obiger Satz, dass die hierbei entwickelte Wärme, die sogenannte Schmelzwärme, um so viel pro Grad Temperatursteigerung zunimmt, als die spezifische Wärme $c_0$ der geschmolzenen grösser ist wie diejenige $c$ der festen Substanz.

Erwärmen wir eine homogene Substanz bei konstantem Druck um $dT$, so gebrauchen wir die Wärmezufuhr $c_p dT$, wenn $c_p$ die Wärmekapazität bei konstantem Druck bedeutet; wir können aber auch uns die Erwärmung so geleitet denken, dass wir zunächst bei konstantem Volum um $dT$ erwärmen, wobei die Wärmezufuhr $c_v dT$ ($c_v$ = Wärmekapazität bei konstantem Volum) nöthig ist, und hierauf die Substanz um $dv$ sich isotherm ausdehnen lassen, wobei wir die Wärmezufuhr $-\frac{\partial U}{\partial v} dv + p dv$ gebrauchen. Machen wir $dv$ gleich der Wärmeausdehnung,

Arbeit geleistet oder ihm zugeführt werden; 3. der gesammte Ener[illegible] inhalt des Systems wird ab- oder zunehmen. Ganz allgemein m[illegible] bei jedem Vorgang die Abnahme der gesammten Energie $U$ (also an die Umgebung abgegebene Energie) gleich der vom System leisteten äusseren Arbeit $A$ vermindert um die aufgenommene Wär[illegible] menge $Q$ sein, d. h. es besteht die Beziehung

$$U = A - Q \quad \ldots\ldots\ldots$$

Natürlich müssen in dieser Gleichung alle Grössen nach der glei[illegible] Energieeinheit gemessen, also z. B. Wärmemengen im Arbeitsm[illegible] ausgedrückt werden.

Jede der drei Grössen kann natürlich auch negativ werden, wenn bei der Veränderung Wärmeentwicklung, $U$, wenn eine Zuna[illegible] des Energieinhalts, und $A$, wenn eine Zufuhr von äusserer Arbeit folgt. Wenn das betrachtete System aus reaktionsfähigen Stoffen seine Veränderung in einem chemischen Umsatze besteht, so bed[illegible] — $Q$ die Reaktionswärme, $U$ die Aenderung des Energieinhalts Stoffe, welche durch den Umsatz hervorgebracht wird, und $A$ die der Reaktion geleistete äussere Arbeit, welche in der Ueberwind[illegible] des äusseren Druckes besteht und demgemäss nach Obigem positiv wenn mit der Reaktion eine Volumvermehrung, negativ, wenn mit Reaktion eine Volumverminderung des Systems verbunden ist. W[illegible] wie häufig der Fall, die äussere Arbeit verschwindend ist, so $U$ einfach gleich der während der Reaktion entwickelten Wär[illegible] menge.

Bringen wir ein System, nachdem es irgendwelche Aenderu[illegible] erlitten hat, wieder auf seinen Anfangszustand, so ist nach Gleichung die vom System geleistete Arbeit gleich der zugeführten Wärmeme[illegible] also muss nach Gleichung (b) $U$ gleich Null werden, d. h. das Sys[illegible] besitzt denselben Energieinhalt, wie vor der Veränderung; letzt[illegible] ist also durch den jeweiligen Zustand des Systems vö[illegible] bestimmt.

Es muss daher auch $U$ als eindeutige Funktion der den Zustand des Sys[illegible] charakterisirenden Variablen sich darstellen, $dU$ also auf die Form eines vollstän[illegible] Differentials sich bringen lassen. Handelt es sich z. B. nur um Leistung äusserer A[illegible] gegen einen äusseren Druck, so ist im allgemeinen der Zustand eines Sys[illegible] durch Temperatur $T$ und Volumen $v$ eindeutig bestimmt, und wir dürfen s[illegible]

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Die Gleichung (b) ist, wie erwähnt, auf jeden Vorgang anw[illegible] bar; denn sie ist der unmittelbare analytische Ausdruck des Gese[illegible] von der Erhaltung der Energie. Eine Aenderung des Energieinh[illegible] eines Systems kann auf die mannigfachste Weise erfolgen, theils d[illegible] blosse Temperaturänderung, theils durch isotherme Zustandsänderung theils durch beides zugleich. Im ersten Falle wird die Aenderung Energie durch das Produkt von Wärmekapazität des Systems Temperaturänderung, im zweiten durch eine gewisse Energiegr[illegible]

Reaktionswärme u. dgl. + äusserer Arbeit) gemessen,
g meistens leicht und sicher erfolgt; der dritte Fall
sich stets auf die beiden vorhergehenden zurückführen,
berlegung zeigt.

n erleide eine beliebige Umwandlung und gleichzeitig
peratur von $T$ auf $T + t$. Wir denken uns den Vor-
lgenden beiden Wegen geleitet; ein erstes Mal spiele
bei konstanter Temperatur $T$ ab, wobei die Energie-
rage, und hierauf werde das System auf $T + t$ erwärmt,
fuhr von $Kt$ Kalorien bedarf, wenn $K$ die Wärme-
stems bedeutet, nachdem das System die Aenderung
zweites Mal werde das System zunächst von $T$ auf
wozu es einer Wärmezufuhr von $K_0 t$ Kalorien bedarf,
ängliche Wärmekapazität bedeutet, und hierauf erst
ergang ab, der nunmehr mit einer Energieänderung
$U_{T+t}$ verbunden ist. Die Erwärmung wird so geleitet,
istung äusserer Arbeit verursacht: wenn es sich also
wärmung einer Gasmasse handelt, so muss sie bei
em Volum erfolgen u. dgl. Auf beiden Wegen ge-
gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustande; also
Gesetz von der Erhaltung der Energie auch die
n beiden Fällen die gleichen sein; im ersten Falle
die Abnahme der Gesammtenergie $U_T - Kt$, im
$K_0 t$; es muss also die Beziehung bestehen:

$$U_T - Kt = U_{T+t} - K_0 t$$

$$K_0 - K = \frac{U_{T+t} - U_T}{t}$$

efindliche Ausdruck bedeutet nun aber die
rmachten Energieänderung pro Grad Tem-

[illegible]

die der Erwärmung um $dT$ bei konstantem Druck entspricht, so gelangen wir in beiden Fällen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand, und es müssen die Wärmezufuhren in beiden Fällen gleich sein

$$C_p d T = C_v d T + \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) d v$$

oder

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat, wie keine andere Entdeckung, eine neue Epoche der Naturforschung eingeleitet; es wurde zum ersten Male klar ausgesprochen von Julius Robert Mayer (1842), in seiner vollen Bedeutung aber erkannt und in konsequenter Durchführung auf die verschiedensten Erscheinungen angewendet zuerst von Hermann v. Helmholtz in seiner Schrift „Ueber die Erhaltung der Kraft" (1847)[1]. Die erste quantitative Bestätigung erfuhr es durch die grundlegenden Versuche von Joule (1850) über die Verwandlung von Arbeit in Wärme, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents führten.

Die Betheiligung der oben erwähnten Forscher an dem gemeinsamen Werk charakterisirt Mach (Prinzipien der Wärmetheorie, Leipzig 1896, S. 268) treffend: „Das Bedürfniss nach dem Prinzip hat Mayer am stärksten zum Ausdruck gebracht, und er hat auch dessen Anwendbarkeit auf alle Gebiete dargelegt. Helmholtz verdankt man die vollständige kritische Durcharbeitung im Einzelnen und die Anknüpfung an die vorhandenen Ergebnisse. Joule endlich hat die neue Methode und Denkweise in musterhafter Weise in das Gebiet des messenden Experimentes eingeführt."

**Maasse der Energie.** Da wir gerade mit Energiegrössen viel zu operiren haben werden, so dürften einige besondere Bemerkungen über die hier zu benutzenden Maasse am Platze sein. Zunächst liefert das absolute Maasssystem als Einheit der Arbeit diejenige, die geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft eins um einen Centimeter verschoben wird. Die Kraft eins, genannt Dyne, ist nun aber im obigen System diejenige, die der Masse 1 g nach einer Sekunde die Geschwindigkeit eins $\left(1 \frac{cm}{sec}\right.$, genannt Cel nach celeritas$\left.\right)$ ertheilt: sie ist übrigens nahe gleich (genauer das 0,9806fache unter mittleren Breitegraden) dem Gewicht eines Milligramms. Die so bestimmte Arbeitseinheit heisst Erg (ἔργον) und sie ist natürlich gleich der lebendigen Kraft $\left(\frac{m}{2} v^2\right)$ von zwei Gramm, die eine Geschwindigkeit von 1 Cel besitzen.

Diese Arbeitseinheit ist nun häufig unbequem klein und es sind seit Langem schon den jeweiligen Zwecken angepasste andere Energieeinheiten im Gebrauch. In der Technik verwendet man in der Regel das „Meterkilogramm", d. h. die Arbeit, die beim Heben eines Kilogramms um einen Meter geleistet wird, wobei also als Einheit der Länge

[1]) Ostwald's Klassiker Nr. 1. Leipzig 1889.

der Meter und als Einheit der Kraft das Gewicht eines Kilogramms dient. Da nun aber Arbeit auch geleistet wird, wenn eine Volumvermehrung gegen einen Druck erfolgt, oder eine Elektricitätsmenge eine elektromotorische Gegenkraft überwindet u. s. w., so liegt als Einheit der Arbeit in solchen Fällen das Produkt von Druck- und Volumeneinheit oder von Elektricitäts- und Spannungseinheit u. s. w. nahe. Hält man sich konsequent, wie bei wissenschaftlichen Rechnungen üblich, an das absolute cgs-System, so gelangt man natürlich stets zur gleichen Arbeitseinheit; wenn man es aber, wie auch wir aus Gründen der Anschaulichkeit es bisweilen thun werden, vorzieht, der jeweiligen konventionellen Maasse sich zu bedienen, so wird natürlich die Wahl der Arbeitseinheit in verschiedenen Fällen verschieden ausfallen.

Die Einheit der Wärme ist prinzipiell durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie natürlich ohne Weiteres als diejenige gegeben, welche der Arbeitseinheit äquivalent ist. Aber auch hier erspart man sich aus praktischen Rücksichten häufig die Umrechnung und benutzt eine besondere Wärmeeinheit, die mit den Messungsmethoden in enger Beziehung steht; als solche werden wir stets die Grammkalorie (cal.) verwenden, d. h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die am Luftthermometer[1]) gemessene Temperatur eines Gramms Wasser um 1° zu steigern. Da aber die spezifische Wärme des Wassers mit der Temperatur nicht unbeträchtlich sich ändert, so bedarf es eines Zusatzes zu obiger Definition, nämlich der Angabe der Temperatur, bei welcher das Wasser erwärmt wird. Nun werden weitaus die meisten kalorimetrischen Messungen, insbesondere fast alle thermochemischen Untersuchungen, in der Weise angestellt, dass man die Temperatursteigerung misst, welche Wasser von Zimmertemperatur in Folge der hinzugeführten Wärme erfährt, so dass es für unsere Zwecke am meisten sich empfiehlt, diejenige Wärmemenge als Einheit zu wählen, die einem Gramm Wasser von 15° hinzugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1° Celsius zu erhöhen; zwischen 15 bis 20° kann übrigens die spezifische Wärme für viele Zwecke als unveränderlich angesehen werden.

Ausser der obigen Kalorie sind noch die sogenannte „mittlere Kalorie" ($^1/_{100}$ der Wärmemenge, die erforderlich, um 1 g Wasser von 0 bis 100° zu erwärmen) und die „Nullpunktskalorie" (Wärmemenge, die erforderlich, um 1 g Wasser von 0 bis 1° zu erwärmen) und obendrein eine Anzahl anderer Kalorien in Gebrauch, die sich auf zufällig gewählte Temperaturen beziehen[2]).

---

[1]) Wegen der Reduktion der Angaben eines aus Jenaer Glas gefertigten Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer vgl. Wiebe, Zeitschr. f. analyt. Chem. **30.** 1; Chem. Centralbl. 1891, I 249; Zeitschrift für Instrumentenkunde **10.** 233, 435 (1890).

[2]) Leider herrscht hier noch ziemliche Verwirrung und es muss daher als unstatthaft bezeichnet werden, wenn man Zahlenwerthe über das mechanische Wärmeäquivalent, über Schmelzwärme u. s. w. publizirt oder verwendet, ohne

Es scheint, als ob in neuester Zeit die Aenderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur mit befriedigender Genauigkeit festgestellt ist, um die Umrechnung der verschiedenen Kalorien in einander vornehmen zu können, und da wir bei Verwerthung der kalorimetrischen Messungen der verschiedensten Beobachter diese Reduktion öfters werden vollziehen müssen, so sind in der folgenden Tabelle die von einigen Forschern neuerdings erhaltenen Zahlenwerthe der spezifischen Wärme des Wassers zusammengestellt, und zwar befinden sich in der ersten Kolumne die von Rowland [1]), welcher die Jouleschen Versuche über den Umsatz von Reibung in Wärme bei verschiedenen Temperaturen ausführte, in der zweiten die von Bartoli und Stracciati [2]) nach der Mischungsmethode erhaltenen, in der dritten die von Lüdin [3]) nach der gleichen Methode gewonnenen Zahlenwerthe.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| 0° | — | 1,0080 | 1,0051 |
| 5° | 1,0054 | 1,0046 | 1,0027 |
| 10° | 1,0019 | 1,0018 | 1,0010 |
| 15° | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |
| 20° | 0,9979 | 0,9994 | 0,9994 |
| 25° | 0,9972 | 0,9997 | 0,9993 |
| 30° | 0,9969 | 1,0000 | 0,9996 |
| 35° | 0,9981 | — | 1,0003 |

Die Nullpunktskalorie ist also das 1,005fache der gewöhnlichen; der Werth der mittleren Kalorie wurde nach älteren Messungen von Dieterici [4]) zu 1,013 berechnet, während Lüdin beide Einheiten genau gleich findet.

Für das mechanische Wärmeäquivalent der gewöhnlichen Kalorie unter der Breite von 45° berechnet Pernet (l. c.) aus den Beobachtungen von Joule 42555, von Rowland 42547, von Miculescu 42637; wir wollen fortan mit dem Werthe **42600** rechnen. Die Bedeutung dieser Zahl ist also die, dass, wenn man unter mittlerer Breite 1 g 42600 cm fallen und seine gesammte, so gewonnene lebendige Kraft sich in Wärme umsetzen lässt, diese dann ausreicht, um die Temperatur eines Gramms Wassers von 15° um 1° des Luftthermometers zu steigern.

gleichzeitig zu betonen, welche Kalorie der Beobachtungsmethode zufolge als Einheit zu Grunde liegt. Grössere Sorgsamkeit in diesem Punkte wäre der erste Schritt auf dem Wege, die Genauigkeit kalorimetrischer Messungen der bei optischen oder elektrischen seit Langem erreichten zu nähern.

[1]) Mechanical Equivalent of Heat ect. Cambridge 1880.

[2]) Calore specifico dell' aqua. Catania 1892.

[3]) Dissertation Zürich 1895; vgl. besonders auch die kritische Zusammenstellung von J. Pernet, Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft Zürich **41.** Jubelband II. 1896.

[4]) Wied. Ann. **33.** 417 (1888).

Im absoluten Maasssystem beträgt also der Werth der gewöhnlichen Kalorie

$$42\,600 \,.\, 980{,}6 = 41\,770\,000$$

(980,6 = Erdbeschleunigung unter 45°) oder 41,77 Millionen Erg.

Häufig benutzt man auch anstatt der Grammkalorie die Kilogrammkalorie, die das Tausendfache beträgt; das mechanische Aequivalent der letzteren beträgt 426 Meterkilogramm. Man unterscheidet die beiden auch als „kleine" und „grosse Kalorie"; wir werden im Folgenden die erstere mit cal., die letztere mit Cal. bezeichnen.

Sehr häufig, besonders bei für den Chemiker wichtigen Rechnungen, wird man vor die Aufgabe gestellt, die bei der Wirkung eines Druckes über ein bestimmtes Volum geleistete Arbeit in Wärmemaass auszudrücken. Es möge also z. B. ein in einem Cylinder verschiebbarer Stempel vom Querschnitt = 1 qdcm, auf dem der Druck einer Atmosphäre lastet, um 1 dcm gehoben, somit der Atmosphärendruck über den Raum eines Liters überwunden werden. Diese Arbeitseinheit nennt man nach Analogie von „Meterkilogramm" passend eine „Literatmosphäre". Der Druck einer Atmosphäre pro Quadratcentimeter beträgt bekanntlich 1,0333 kg (= 76 . 13,596 g), also pro Quadratdecimeter 103,33 kg; die beim Heben des Stempels geleistete Arbeit ist also ebenso gross, als ob 103,33 kg um ein Decimeter, oder 1 g um 1 033 300 cm gehoben wurden. Somit ist in kalorischem Maasse die gesuchte Arbeit

$$1 \text{ Literatmosphäre} = \frac{1\,033\,300}{42\,600} = 24{,}25 \text{ cal.}$$

**Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes.** Einige kurze Bemerkungen hierüber seien eingeschaltet, theils als weitere Erläuterung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, theils weil wir späterhin uns mit Bewegungen materieller Punkte wiederholt werden beschäftigen müssen. Bewegt sich ein materieller Punkt von der Masse $m$ in einer Richtung, etwa in derjenigen der $x$-Axe eines Koordinatensystems, unter dem Einfluss der Kraft $X$, und bedeutet $t$ die Zeit, so lautet das Grundgesetz der Mechanik

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

(Masse mal Beschleunigung gleich wirkender Kraft.) Multipliziren wir (1) mit der selbstverständlichen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} dt = dx,$$

beachten ferner, dass

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} dt = d\left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right]$$

ist und setzen schliesslich für die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ des Punktes $v$ ein, so wird

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = X dx, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

in Worten: der Zuwachs des Massenpunktes an lebendiger Kraft ist in jedem Augenblick gleich der von der Kraft geleisteten **Arbeit.**

Bewegt sich der Massenpunkt in der Richtung $s$, die in dem betrachteten Zeitmoment mit den drei Axen eines rechtwinkligen Koordinatensystems die Winkel $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bilden möge, so ist

$$\cos\alpha = \frac{dx}{ds}, \quad \cos\beta = \frac{dy}{ds}, \quad \cos\gamma = \frac{dz}{ds}.$$

Wirken in der Richtung der drei Koordinatenaxen die Kräfte $X$, $Y$, $Z$, so beträgt die auf den Massenpunkt ausgeübte Kraft $T$

$$X\cos\alpha + Y\cos\beta + Z\cos\gamma,$$

und es wird demgemäss Gleichung (1) in diesem Falle

$$m\frac{d^2s}{dt^2} = X\frac{dx}{ds} + Y\frac{dy}{ds} + Z\frac{dz}{ds},$$

oder umgeformt ähnlich wie oben

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = X dx + Y dy + Z dz,$$

worin jetzt die Geschwindigkeit

$$v = \frac{ds}{dt}$$

bedeutet. Haben wir ein System von beliebig viel Massenpunkten und schliessen wir äussere Kräfte aus, so wird die Arbeit ausschliesslich von den inneren Kräften, und wenn letztere ein Potential haben, d. h. der rechts stehende Ausdruck ein vollständiges Differential des sogenannten Potentials ist, lediglich auf Kosten der potentiellen Energie geleistet. Dann ist also die Zunahme an kinetischer Energie des Systems gleich der Abnahme an potentieller Energie, oder die Gesammtenergie des Systems bleibt konstant (Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie für mechanische Systeme).

Erfährt der Massenpunkt auf seiner Bahn eine Reibung, so bedarf Gleichung (1) einer Einschränkung. Die Reibung ist aufzufassen als eine der jeweiligen Bewegungsrichtung entgegenwirkende Kraft, und zwar kann man in vielen Fällen diese Gegenkraft der jeweiligen Geschwindigkeit $v$ proportional setzen; somit wirkt auf den Massenpunkt anstatt der Kraft $X$ nur diejenige $X - kv$, worin $k$ die Gegenkraft für die Geschwindigkeit $v = 1$ bedeutet. Somit wird aus Gleichung (1)

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X - kv \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und entsprechend aus (2)

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = (X - kv)\,dx. \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Wenn $X$ konstant ist, so muss offenbar $v$ zunehmen, falls $X > kv$, und abnehmen im entgegengesetzten Falle; d. h. der Ausdruck $X - kv$ konvergirt in jedem Falle gegen Null und $v$ nähert sich dementsprechend dem Grenzwerth

$$v_0 = \frac{X}{k}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Nach einer gewissen (häufig unmessbar kleinen) Zeit ist die Geschwindigkeit gleich der wirkenden Kraft dividirt durch den Reibungswiderstand; im Falle der Bewegung mit (hinreichend grosser) Reibung ist also nicht, wie in der reinen Mechanik, die Beschleunigung, sondern die Geschwindigkeit der wirkenden Kraft proportional.

Schreiben wir (4) in der Form

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) + kv\,dx = X\,dx,$$

so erkennen wir, dass die von den (inneren oder äusseren) Kräften des Systems geleistete Arbeit $X dx$ theils als lebendige Kraft, theils als Reibungsarbeit erscheint. Je mehr der erste Antheil gegen den letzteren zurücktritt, um so genauer gilt die bemerkenswerth einfache Gleichung (5).

Schreiben wir (5) in der Form

$$k v_0 = X,$$

multipliziren mit $dx$ und integriren von 0 bis $x$, bezw. 0 bis $t$, so wird

$$\int k v_0\,dx = \int k v_0^2\,dt = \int X\,dx$$

oder

$$k v_0^2 t = Xx \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

$Xx$ ist aber die Arbeit, die dem Massenpunkte während der Zeit $t$ zugeführt wird; diese Reibungswärme ist also gleich dem Produkt von Widerstand mal Geschwindigkeitsquadrat mal Zeit. Die Aehnlichkeit des Ohm'schen Gesetzes mit Gleichung (5), des Joule'schen mit Gleichung (6) springt in die Augen.

Zur Berechnung der Zeit, nach der Gleichung (5) gilt, schreiben wir (3) in der Form

$$\frac{dv}{X - kv} = \frac{dt}{m}$$

und integriren

$$-\frac{1}{k}\ln(X - kv) = \frac{t}{m} + \text{konst.};$$

für $t = 0$ ist

$$-\frac{1}{k}\ln X = \text{konst.};$$

hieraus folgt leicht

$$v = \frac{X}{k}\left(1 - e^{-\frac{k}{m}t}\right) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck wächst in der That mit zunehmender Zeit schnell auf 1, d. h. Gleichung (7) geht in (5) über, und zwar geschieht dies um so schneller, je grösser die Reibung $k$ und je kleiner die Masse $m$ ist.

**Verwandelbarkeit der Energie.** (Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Während der Satz von der Erhaltung der Energie die Maassbeziehungen lieferte, welche bei der Verwandlung der verschiedenen Energieformen (äussere Arbeit, Wärme, innere Energie) in einander nothwendig gewahrt bleiben müssen, unterrichtet der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie uns über die Beschränkungen, denen die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Energieformen unterliegt. Seine qualitative Seite lässt sich etwa in folgender Fassung aussprechen. Aeussere Arbeit, sowie kine-

tische Energie bewegter Massen lässt sich auf mannigfache Weise und vollständig in einander überführen, wie auch in Wärme verwandeln (am einfachsten etwa in der Weise, dass wir die äussere Arbeit zur Bewegung von ponderabler Masse verwenden und diese durch Reibung, wie bei einem gebremsten Eisenbahnzuge, sich verzehren und in Wärme umsetzen lassen); umgekehrt ist aber die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit nur bedingt möglich (Prinzip von Carnot und Clausius).

Der Gedankengang, durch welchen man zur Erörterung der Frage, inwieweit die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie in einander überführbar sind, und zu der Vermuthung, dass hier ein einschränkendes Naturgesetz vorliegt, geführt wird, ist im Wesentlichen folgender. So fruchtlos die Bemühungen zahlreicher Erfinder gewesen sind, eine Maschine zu konstruiren, die fortwährend Arbeit zu leisten im Stande ist, ohne dass es irgend eines Aufwandes bedarf, um die Maschine im Gang zu erhalten, so glänzend war die Erkenntniss, welche den Misserfolg durch ein Naturgesetz erklärte; auf dem Boden, der durch die zerstörten Illusionen unglücklicher Erfinder reichlich gedüngt war, wuchs als ein Baum der Erkenntniss das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie, dessen goldene Früchte Mayer und Helmholtz pflückten. Allein auch in den Augen eines Erfinders, der von der Richtigkeit dieses Naturgesetzes vollkommen durchdrungen ist, wird dadurch keineswegs die Existenz einer Maschine für unmöglich erklärt, die äussere Arbeit nach Belieben und kostenfrei zu liefern im Stande ist. Nach jenem Gesetze sind äussere Arbeit und Wärme einander äquivalent, beides sind Erscheinungsformen der Energie. Nun ist Energie in Gestalt von Wärme in Hülle und Fülle vorhanden, so dass es nur einer Vorrichtung bedarf, um die Energie der Umgebung auszunutzen, indem man sie in Gestalt äusserer Arbeit zum Treiben unserer Maschinen verwendet. Eine solche Vorrichtung würde z. B., eingesenkt in ein grosses Wasserreservoir, dessen ungeheuren Energiegehalt in nutzbare Arbeit umsetzen; sie würde z. B. die Dampfmaschinen unserer Oceandampfer entbehrlich machen und die Schraube des Schiffs beliebig lange auf Kosten der unermesslichen Wärmekapazität des Meeres in Rotation erhalten. Eine solche Vorrichtung wäre auch in gewisser Hinsicht ein perpetuum mobile, aber keines, welches dem ersten Hauptsatze widerstreitet, sondern ein Apparat, der vollkommen im Sinne dieses Satzes arbeitet, indem er Wärme der Umgebung entzieht und ihr äussere Arbeit dafür zurückerstattet, die sich nach ihrer Ausnützung in der Regel (z. B. in obigem Falle in Folge der Reibung von Schiff und Schiffsschraube) wieder in Wärme zurückverwandeln würde, um von Neuem den Kreislauf anzutreten.

Leider scheint eine solche Vorrichtung, welche die Steinkohle als Energiequelle werthlos machen würde, eine Chimäre zu sein, gerade wie das perpetuum mobile, das Arbeit aus nichts schaffen sollte, der Erfinder des vorigen Jahrhunderts; wenigstens machen viele Versuche

dies mehr als nur wahrscheinlich. Wir gelangen so, indem wir aus zahllosen fehlgeschlagenen Bemühungen das Facit ziehen, also auf einem ganz analogen Wege, wie er zur Erkenntniss des ersten Hauptsatzes führte, zu dem Satze, dass eine Vorrichtung, welche die Wärme der Umgebung fortwährend in äussere Arbeit umzusetzen vermöchte, im Widerspruch mit einem Naturgesetze und daher eine Unmöglichkeit sei. Wird durch Anerkennung dieses Satzes der menschliche Erfindungsgeist um ein Problem ärmer, so gewinnt die Naturforschung dafür ein in seinen Anwendungen schier unerschöpfliches Prinzip.

Dieses Resultat, welches zunächst rein negirenden Charakters ist, kann nun mit Hülfe einiger Ueberlegungen und durch Hinzuziehung einiger Erfahrungsthatsachen zur Ermittelung der quantitativen Sätze verwendet werden, welche die Verwandelbarkeit der Energie einschränken und die man unter dem Namen des „zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie" begreift. Die fundamentalen Ueberlegungen, welche zu diesem Wärmesatz führten, sind bereits mit grosser Klarheit von Carnot[1]), und zwar merkwürdiger Weise früher (1824) angestellt, als der Satz von der Erhaltung der Energie präcisirt war; den zweiten Hauptsatz aber als ein allgemein gültiges und ungemein fruchtbares Naturgesetz zur Geltung gebracht und seine Forderungen in voller Exaktheit und Allgemeinheit mathematisch formulirt zu haben, das ist das unsterbliche Verdienst von Clausius[2]). Im Folgenden sei eine kurze Ableitung der Fundamentalformeln des zweiten Wärmesatzes gegeben.

Suchen wir obigen Erfahrungssatz, dessen Anwendung doch zunächst wesentlich auf technischem Gebiete liegt, auf die Form eines allgemeinen physikalischen Prinzips zu bringen, so empfiehlt sich folgende Fassung:

I. Jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen System von selbst, d. h. ohne Zufuhr von Energie in irgend einer Form abspielt, ist im Stande, bei richtiger Ausnützung ein endliches Quantum äusserer Arbeit zu liefern.

Unter Vorgang verstehen wir jede Veränderung eines Systems, bei der letzteres aus einem Anfangszustand in einen davon verschiedenen Endzustand übergeht. Wenn Zufuhr fremder Energie nicht ausgeschlossen ist, so kann natürlich ein System beliebige Mengen Arbeit leisten, wie z. B. ein Elektromotor bei hinreichender Zufuhr elektrischer Energie eine wenigstens prinzipiell unerschöpfliche Quelle äusserer Arbeit darstellt.

Es fragt sich nun, welches die bestmögliche Ausnutzung ist, d. h. wie wir einem gegebenen Vorgange das maximale Quantum

---

[1]) Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824; deutsche Ausgabe: Ostwald's Klassiker Nr. 37, Leipzig 1892.

[2]) Die einzelnen Abhandlungen, die seit 1850 erschienen, hat Clausius zusammengestellt in dem Werke: Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876.

äusserer Arbeit entziehen können. Hierzu ist es offenbar erforderlich, dass erstens die Vorrichtung, mit der wir die äussere Arbeit gewinnen, technisch so vollkommen gewählt ist, dass sie mit bestem Nutzeffekt arbeitet, dass also Verluste an äusserer Arbeit durch sekundäre Fehler (wie Reibung oder reibungsähnliche Vorgänge, ferner Undichtigkeit eines in einem Cylinder gleitenden Kolbens bei Ausdehnung oder Kompression von Gasen oder Dämpfen, Isolationsfehler beim Arbeiten mit elektrischen Leitungen, Wärmeverluste bei kalorischen Maschinen u. s. w.) vermieden sind; zweitens aber muss die Veränderung des Systems so erfolgen, dass in jeder Phase des Vorganges Kraft und Gegenkraft fast gleich sind. Macht man die Gegenkraft kleiner, so geht dann der Prozess in der einen Richtung, macht man sie grösser, so geht er in der entgegengesetzten Richtung vor sich, und da alle Verluste vermieden sein sollen, so muss offenbar die gleiche Arbeit gewonnen, wenn der Vorgang in der einen Richtung sich abspielt, wie aufgewandt werden, um ihn rückgängig zu machen. Man sagt in solchen Fällen, dass der Vorgang sich umkehrbar oder reversibel vollzieht; wir werden alsbald Fälle kennen lernen, in denen man (wenigstens prinzipiell) thatsächlich diesem idealen Grenzzustande sich beliebig nähern kann. Wir nehmen nun an, dass dies allgemein möglich sei, und postuliren so den Satz:

II. Ein Vorgang liefert das Maximum an äusserer Arbeit, wenn er reversibel geleitet wird.

Wir erkennen leicht, dass I und II sich vollkommen mit dem Satze deckt, wonach eine Vorrichtung nicht möglich ist, die fortwährend äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung zu liefern im Stande ist. Nach I müsste eine solche Vorrichtung, da ein Vorgang nur ein endliches Quantum äusserer Arbeit liefert, eine periodisch arbeitende Maschine sein, die nach einer gewissen Zeit zum Anfangspunkt wieder zurückkehrt; nach II kann eine solche Maschine nach einer Periode bestenfalls (bei idealer Konstruktion) keine äussere Arbeit verbraucht, niemals aber solche geliefert haben, weil sie reversibel arbeiten muss, um Verluste zu vermeiden, dann aber auf dem Hinweg bei jeder Periode gerade ebensoviel Arbeit liefert, wie auf dem Rückweg verbraucht.

Beispiele von Vorgängen, die im Sinne von I von selbst sich abspielen, sind das Fallen eines Steines zur Erde, Vermischung zweier Gase oder mischbarer Flüssigkeiten, Diffusion und Auflösung fester Stoffe in einem Lösungsmittel und vor allem die unzähligen, von selbst verlaufenden, chemischen Prozesse. Die Aufgabe, in jedem einzelnen Falle die in maximo zu gewinnende äussere Arbeit zu berechnen, d. h. im Sinne von II Wege aufzufinden, um einen Vorgang reversibel leiten zu können, ist von höchster Wichtigkeit, und die Lösung derselben in gewissen speziellen Fällen hat zu den folgenreichsten Entdeckungen geführt.

Bringen wir Stoffe verschiedener Temperatur mit einander in Berührung, so findet ein Uebergang der Wärme von höherer zu niederer

Temperatur statt. Dieser Vorgang geht bekanntlich von selbst vor sich, denn wir brauchen keine Arbeit hinzuzuführen, damit der Prozess sich abspiele; aus Satz I folgt dann unmittelbar, dass einerseits bei diesem Wärmeaustausch äussere Arbeit gewonnen werden kann, dass andrerseits es der Zufuhr äusserer Arbeit bedarf, um den Prozess rückgängig zu machen, d. h. Wärme von niederer auf höhere Temperatur zu bringen.

Clausius stellte letzteren Satz als besonderes Prinzip auf, „dass nämlich Wärme nicht von selbst, d. h. ohne Kompensation durch Zufuhr fremder Energie, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen könne“. Offenbar ist aber dies Prinzip nur ein Spezialfall eines viel allgemeineren Satzes.

Im Folgenden wollen wir nun die obigen allgemeinen Erörterungen, um sie genauer präcisiren zu können, auf zwei besonders wichtige Fälle anwenden, nämlich erstens auf isotherm verlaufende Veränderungen, zweitens auf Vorgänge, die lediglich in einem Wärmetransport (Ausgleichung bestehender Temperaturdifferenzen) bestehen.

**1. Isothermer Vorgang.** Denken wir uns ein in einer beliebigen Veränderung befindliches System, das in allen seinen Punkten gleiche Temperatur besitzt, in ein grosses Bad von derselben Temperatur eingesenkt, und nehmen wir ferner an, dass seine Veränderungen sich langsam genug vollziehen, um etwaige entwickelte Wärme dem Bade abzugeben oder absorbirte ihm zu entnehmen, ohne dass es zur Bildung merklicher Temperaturdifferenzen kommt. Dann ist offenbar das betrachtete System nicht mehr abgeschlossen, denn es steht ja in Wärmeaustausch mit dem Wärmebade; betrachten wir aber System und Wärmebad als ein neues abgeschlossenes System, so sind unsere bisherigen Betrachtungen direkt auf diesen Fall anwendbar [1]). Ferner soll es möglich sein, den betrachteten Prozess reversibel zu leiten.

Letztere Bedingung ist wesentlich für unsere Betrachtungen; es ist übrigens die Aufgabe, einen gewissen Vorgang isotherm und reversibel verlaufen zu lassen, noch keineswegs in allen Fällen gelöst, in denen es an sich gut möglich erscheint. So kann man zwar sehr leicht die Ausdehnung eines Gases und die Verdampfung einer Flüssigkeit derartig leiten, am einfachsten mittels einer Kolben- und Stempelvorrichtung. Man kann ferner z. B. gewisse galvanische Elemente, wie das Daniellelement, isotherm und reversibel in der Weise arbeiten lassen, dass man sie mit einem gut konstruirten, d. h. mit maximalem Nutzeffekt funktionirenden elektromagnetischen Motor verbindet; arbeitet das Element, so dreht sich der Motor und vermag äussere Arbeit zu leisten; dreht man durch Zufuhr des gleichen Betrages äusserer

---

[1]) Streng genommen kühlt natürlich System + Wärmebad sich nach dem ersten Hauptsatz um so viel ab, als der geleisteten äusseren Arbeit entspricht; wenn aber die Kapazität des Wärmebades hinreichend gross ist, so bleiben die Temperaturänderungen verschwindend klein.

Arbeit aber den Motor, so wird das Element von einem galvanischen Strome in entgegengesetzter Richtung, wie vorher, durchflossen, welcher die chemischen Prozesse, die den Strom vorher lieferten, gerade wieder rückgängig macht. In anderen Fällen kennen wir jedoch noch keine derartigen Vorrichtungen; so war es z. B. bisher noch nicht möglich, die Verbrennung der Steinkohle oder das Abklingen eines phosphoreszierenden Körpers isotherm und reversibel zu leiten.

Es sei nun $A$ die äussere Arbeit, welche ein beliebiges System bei einer gewissen Veränderung zu leisten im Stande ist, und zwar erhalten mittels einer Vorrichtung, die isotherm und reversibel funktionirt. Nun denken wir uns eine zweite Vorrichtung, welche unter den gleichen Bedingungen, aber mit einem anderen Mechanismus arbeitet, wie die erste, und diese liefere uns bei der gleichen Veränderung des gleichen Systems die äussere Arbeit $A'$, und zwar sei, um die Begriffe zu fixiren, $A > A'$. Dann können wir durch Kombination beider Vorrichtungen mit dem Systeme eine Maschine folgender Art erzeugen; mittels der ersten Vorrichtung lassen wir die Veränderung sich vollziehen, wobei wir die äussere Arbeit $A$ gewinnen, und mittels der zweiten Vorrichtung machen wir die Veränderung wieder rückgängig, wobei wir die Arbeit $A'$ aufwenden müssen. Hierauf befindet sich das System, nachdem es also einen umkehrbaren und isothermen Kreisprozess durchlaufen, wieder im ursprünglichen Zustande, und es kann diesen Kreisprozess beliebig oft durchlaufen, wobei es jedesmal die äussere Arbeit

$$A - A'$$

leistet. Diese Maschine würde also einen Apparat darstellen, welcher beliebige Quanta äusserer Arbeit auf Kosten des hinreichend gross gedachten Wärmebades zu liefern im Stande wäre, eine Maschine also, deren Existenz wir oben in Abrede gestellt haben. Es kann also $A$ von $A'$ nicht verschieden sein, und wir schliessen so

$$A = A' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(c)}$$

In Worten sagt diese Gleichung, von der wir ungemein vielfältigen Gebrauch machen werden:

III. Die äussere Arbeit, die man bei einer bestimmten Veränderung eines gegebenen Systems bei bester Ausnützung gewinnen kann, ist unabhängig von der Vorrichtung, mittels derer wir jene „maximale äussere Arbeit“ gewinnen, oder kürzer: die bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozess in Summa geleistete Arbeit ist gleich Null.

Während eines solchen Kreisprozesses werden im allgemeinen gewisse Wärmemengen vom System dem Wärmebade entnommen oder an dasselbe abgegeben werden; nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss die Summe dieser Wärmemengen ebenfalls gleich Null sein.

2. **Wärmetransport.** Die Berechnung des Arbeitsquantums, welches bei dem Uebergange einer Wärmemenge von höherer auf

niedere Temperatur gewonnen werden kann, ist von der grössten Wichtigkeit; wir können die Aufgabe zunächst ohne Mühe an einem einfachen Falle, nämlich einem mit einem idealen Gase ausgeführten Kreisprozesse, lösen, weil uns hier aus den Gasgesetzen die Energieverhältnisse wohl bekannt sind (siehe Buch I Kap. 1).

Es seien, z. B. in Gestalt zweier sehr grosser Wasserbecken von verschiedener Temperatur, zwei Wärmereservoire gegeben, denen wir Wärmemengen von verschiedener Temperatur zu entnehmen im Stande sind. Zur Vereinfachung der Rechnung wählen wir die Temperaturen nur unendlich wenig verschieden, und zwar mögen sie (in absoluter Zählung) $T$ und $T + dT$ betragen. Es wird sich darum handeln, eine Vorrichtung zu ersinnen, die reversibel, also mit maximalem Nutzeffekt, dem Wärmereservoir II bei $T + dT$ eine gewisse Wärmemenge entzieht, und sie bei $T$ dem Wärmereservoir I wieder abgiebt.

Hierzu ist nun passend eine in einem Cylinder, der mit verschiebbarem Stempel versehen ist, eingeschlossene beliebige Gewichtsmenge, z. B. eine g-Molekel eines idealen Gases (32 g Sauerstoff oder 28 g Stickstoff u. s. w.) zu verwenden. Wir bringen diesen Apparat mit I in Berührung, indem wir ihn etwa in ein grosses Wasserbecken, dessen Temperatur $T$ sei, eintauchen, und komprimiren das Gas, dessen anfängliches Volum $v_1$ betrage, auf das kleinere Volum $v_2$. Hierbei wird von uns die Arbeit

$$A = RT \ln \frac{v_1}{v_2}$$

geleistet, worin $R$ die Gaskonstante

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}$$

($p_0$ und $v_0$ Druck und Volum der Gasmenge beim Schmelzpunkt des Eises) bedeutet, während die äquivalente Wärmemenge $Q$, die wir in gleichem Maasse wie $A$ messen wollen,

$$Q = RT \ln \frac{v_1}{v_2}$$

an das Reservoir I abgegeben wird. Nunmehr bringen wir den Cylinder mit Reservoir II in Berührung, so dass er sich auf $T + dT$ erwärmt; die hierbei aufgenommene Wärmemenge beträgt $K dT$, wo $K$ die Wärmekapazität des Cylinders nebst Inhalt bedeuten soll. Während der Erwärmung soll das Volum $v_2$ konstant erhalten werden, so dass äussere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Wenn wir sodann das Gas von $v_2$ sich auf $v_1$ ausdehnen lassen, so gewinnen wir die äussere Arbeit

$$A + dA = R(T + dT) \ln \frac{v_1}{v_2}$$

und entziehen dem Wärmereservoir II die äquivalente Wärmemenge

$$Q + dQ = R(T + dT) \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

Bringen wir schliesslich unseren Apparat wieder mit I in Verbindung und lassen ihn bei konstant erhaltenem Volum $v_1$ sich auf $T$ abkühlen, wobei er die Wärmemenge $K\,d\,T$ wieder abgiebt, so ist nach diesem Kreisprozess alles wieder im früheren Zustande.

Nun ist in Summa einerseits die äussere Arbeit

$$d\,A = R\,d\,T\,ln\frac{v_1}{v_2}$$

vom Gase geleistet, gleichzeitig aber die Wärmemenge

$$Q + K\,d\,T$$

vom Reservoir II nach I transportirt, also von der Temperatur $T + d\,T$ auf $T$ gesunken, während die Wärmemenge

$$d\,Q = d\,A$$

sich in nutzbare Arbeit hat umsetzen lassen. $K\,d\,T$ ist eine unendlich kleine Grösse, die wir, da sie neben $Q$ als Summand steht, im Vergleich zu dem unendlich Mal grösseren $Q$ vernachlässigen können.

Würde die Wärmekapazität von Cylinder und Inhalt gleich Null sein, so würde anstatt $Q + K\,d\,T$ nur die Wärmemenge $Q$ von $T + d\,T$ auf $T$ gebracht sein und diese Vorrichtung würde zwar mit noch grösserem, aber nur mit um einen unendlich kleinen Prozentsatz vergrössertem Nutzeffekt arbeiten. Ohne merklichen Fehler können wir also sagen, dass die Wärmemenge $Q$ bei dem Kreisprozess von der Temperatur $T + d\,T$ auf $T$ gesunken sei; vergleichen wir diese Grössen mit der gewonnenen Arbeit $d\,A$, so finden wir

$$d\,A = Q\frac{d\,T}{T}, \quad \text{(d)}$$

d. h. von der Wärmemenge $Q$, die vom Wärmereservoir II nach I transportirt wurde, ist der Bruchtheil $Q\frac{d\,T}{T}$ in äussere Arbeit umgesetzt worden.

Wir können nun leicht nachweisen, dass das mit obiger spezieller Vorrichtung gewonnene Resultat allgemein gültig ist. Angenommen es sei ein anderer umkehrbarer Kreisprozess gefunden, bei welchem die Wärmemenge $Q'$ von der Temperatur $T + d\,T$ auf $T$ gebracht und das Arbeitsquantum $d\,A'$ gewonnen werde. Dann könnten wir mit jenem den oben beschriebenen Kreisprozess so kombiniren, dass durch passende Wahl des Gasquantums ebenfalls die Wärmemenge $Q'$ die gleiche Temperaturänderung erfährt. Lassen wir beide Systeme im entgegengesetzten Sinne den Kreisprozess durchlaufen, so wird die Temperatur der Wärmemenge $Q'$, die im einen um $d\,T$ gesunken ist, im anderen um $d\,T$ gesteigert, so dass der Wärmeübergang wieder rückgängig gemacht worden ist; es kann also auch keine äussere Arbeit geleistet worden sein, weil wir sonst wieder eine Maschine konstruiren könnten, die beliebig viel Wärme in Arbeit umsetzte, d. h. es muss auch hier sein

$$d\,A' = Q'\frac{d\,T}{T} \quad \text{(d')}$$

IV. Besteht ein Vorgang lediglich in einem Wärmetransport, bei welchem die Wärmemenge $Q$ aus einem Körper von der Temperatur $T + dT$ zu einem zweiten Körper von der Temperatur $T$ übertragen wird, so vermag er die äussere Arbeit $Q\frac{dT}{T}$ zu liefern, gleichgültig, auf welche, wenn nur reversible, Weise diese Arbeit gewonnen wird.

**Es giebt wenige Gesetze von solcher Fruchtbarkeit wie das in Gleichung (d) bezw. (d′) enthaltene, welches den quantitativen Ausdruck für die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit darstellt und speziell auf chemische Vorgänge mit grossem Erfolge angewendet worden ist.**

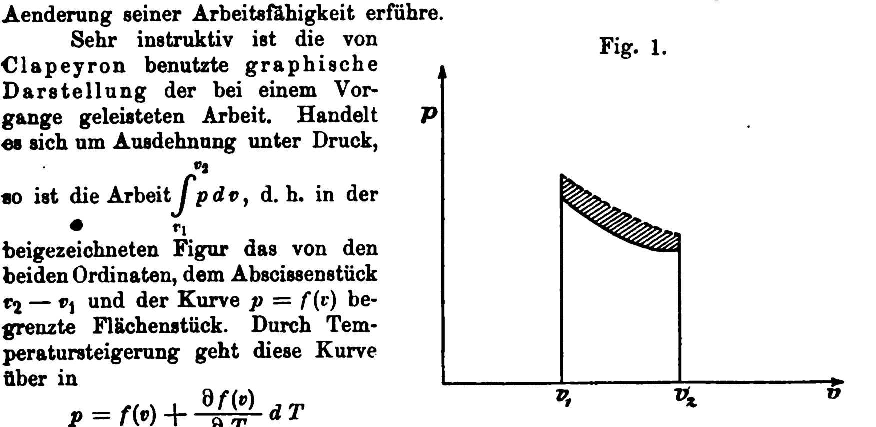
Es wird nützlich sein, noch einmal auf die Bedeutung der Grösse $dA$ (bezw. $dA'$) hinzuweisen. Man hüte sich vor der Auffassung, als ob in der vorstehend abgeleiteten Gleichung

$$dA = Q\frac{dT}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$$

$dA$ etwa die Arbeitsleistung sei, welche einer Temperaturerhöhung des Systems um $dT$ entspricht. Dies ist keineswegs der Fall, denn wir haben ja gerade den oben betrachteten Kreisprozess so geleitet, dass mit der Temperatursteigerung keine Arbeitsleistung verbunden ist. Es bezeichnet $dA$ vielmehr die Arbeit, die mehr geleistet wird, wenn der gleiche Vorgang, der sich bei der Temperatur $T$ im einen Sinne abgespielt hat, bei der Temperatur $T + dT$ rückgängig gemacht wird, $\frac{dA}{dT}$ ist also der Temperaturkoefficient der Arbeitsfähigkeit des Vorganges. Wir würden für $dA$ einen fehlerhaften Werth bekommen, wenn mit der Erwärmung oder Abkühlung um $dT$ eine Leistung oder Zufuhr von Arbeit verbunden wäre und so das betrachtete System eine für unsere Betrachtungen sekundäre Aenderung seiner Arbeitsfähigkeit erführe.

Sehr instruktiv ist die von Clapeyron benutzte graphische Darstellung der bei einem Vorgange geleisteten Arbeit. Handelt es sich um Ausdehnung unter Druck, so ist die Arbeit $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$, d. h. in der beigezeichneten Figur das von den beiden Ordinaten, dem Abscissenstück $v_2 - v_1$ und der Kurve $p = f(v)$ begrenzte Flächenstück. Durch Temperatursteigerung geht diese Kurve über in

Fig. 1.




$$p = f(v) + \frac{\partial f(v)}{\partial T}dT$$

und wir erhalten so eine äusserst benachbarte Kurve (in der Figur gestrichelt gezeichnet). Dann stellt offenbar das schraffirte Flächenstück den Werth von $dA$ dar. — Lässt sich in anderen Fällen die Arbeit durch $\int_{\mathfrak{w}_1}^{\mathfrak{w}_2} \mathfrak{K}\,d\mathfrak{w}$ darstellen, so wird man entsprechend $\mathfrak{K}$ als Ordinate, $\mathfrak{w}$ als Abscisse wählen.

Mit Hülfe der Betrachtung geeigneter Kreisprozesse lassen sich alle bisherigen Resultate ableiten, die man der Thermodynamik verdankt; die in den

vier folgenden Abschnitten mitgetheilten Sätze enthalten demgemäss keineswegs irgend etwas prinzipiell Neues, sie sind lediglich eine andere Ausdrucksweise der in diesem Abschnitt entwickelten Beziehungen. Dies muss ausdrücklich betont werden, weil manche Autoren, welche Resultate, die mit Hülfe der Kreisprozesse bereits ganz sichergestellt waren, durch Anwendung des Entropieprinzipes oder Benutzung des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie u. s. w. noch einmal ableiten, nicht nur bescheidentlich von einer „strengeren Begründung" sprechen, sondern auch bei Anderen damit Glauben zu finden scheinen. Ein gewisser pädagogischer Werth mag in solchen „strengeren Beweisen" zuweilen stecken, meistens aber wird nicht mehr damit bewiesen, als dass der betreffende Autor die Arbeit seines Vorgängers mit Verständniss studirt hat — ein selbstständiger wissenschaftlicher Werth dürfte derartigen Arbeiten aber doch nicht zuzuschreiben sein.

Welche Rechnungsmethode vorzuziehen ist, die anschauliche Betrachtung eines Kreisprozesses oder seine funktionentheoretische Abstraktion, ist also reine Geschmackssache; konstatirt werden muss aber, dass die Propheten ex eventu der Thermodynamik einstimmig die thermodynamischen Funktionen preisen, dass aber alle Forscher, denen es nicht sowohl darauf ankam, vorhandene Resultate mathematisch aufzupoliren, sondern neue mit möglichster Vorsicht sicherzustellen, sich der ursprünglichen Methode von Carnot und Clausius bedienten, offenbar weil die Betrachtung von (wenigstens prinzipiell) experimentell realisirbaren Kreisprozessen den meisten Schutz vor Rechnungs- oder Ueberlegungsfehlern gewährt.

Immerhin aber kann jedem, der sich mit Problemen der Wärmetheorie näher zu beschäftigen wünscht, ein eifriges Studium der thermodynamischen Funktionen angelegentlich empfohlen werden; besonders sei auf die durch grosse Klarheit ausgezeichnete Darstellung von M. Planck (Thermodynamik, Leipzig 1897) aufmerksam gemacht.

**Zusammenfassung beider Hauptsätze.** Die im vorstehenden Abschnitt entwickelten Sätze lassen sich kurz folgendermassen aussprechen:

1. Jeder Naturvorgang ist bei möglichst vortheilhafter Ausnützung im Stande, ein ganz bestimmtes Quantum äusserer Arbeit zu leisten, und durch Aufwand des gleichen Quantums zugeführter Arbeit ist es prinzipiell möglich, den Vorgang wieder rückgängig zu machen; unter „Vorgang" verstehen wir jede Veränderung eines beliebigen Systems, die sich ohne Zufuhr äusserer Arbeit zu vollziehen vermag.

2. Spielt sich speziell der Vorgang isotherm ab, so hängt die maximale Arbeit $A$ nur vom Anfangs- und vom Endzustande des Systems ab und ist vom Wege, auf dem das System vom Anfangs- in den Endzustand übergeht, unabhängig.

3. Besteht der Vorgang in einem Temperaturausgleich, in Folge dessen eine Wärmemenge $Q$ von der absoluten Temperatur $T + dT$ auf $T$ sinkt, so vermag dieser Vorgang, unabhängig von der besonderen Natur des Systems, in maximo die Arbeit

$$dA = Q\frac{dT}{T}$$

zu leisten, wobei $A$ und $Q$ natürlich in gleichem Energiemaass (z. B. cal.) zu messen sind.

Nun giebt der erste Hauptsatz die Beziehung (S. 8)

$$U = A - Q.$$

Eliminiren wir $Q$ aus den letzten beiden Gleichungen, so wird

$$dA = (A - U)\frac{dT}{T}$$

oder

$$A - U = T\frac{dA}{dT}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(e)}$$

Darin ist also $A$ die maximale Arbeit, die ein isotherm verlaufender Vorgang (vgl. Gleichung (c) S. 20) bei der absoluten Temperatur $T$ zu leisten vermag, $U$ die gleichzeitige Abnahme der gesammten Energie des Systems, $A - U$, die oben mit $Q$ bezeichnete Grösse, die Wärmemenge, die bei dem Vorgange der Umgebung entzogen wird und die man passend nach einem alten Sprachgebrauch als die latente Wärme des Vorganges bezeichnen kann.

Es ist also nach Gleichung (e) der Ueberschuss der maximalen Arbeit eines isotherm sich abspielenden Prozesses über die gleichzeitige Abnahme der Gesammtenergie, oder die latente Wärme des Prozesses gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplizirten Temperaturkoefficienten der maximalen Arbeit (der „Arbeitsfähigkeit").

Dieser Satz ist wohl die anschaulichste Fassung des zweiten Wärmesatzes, weil er nur Begriffe enthält, die eine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen; denn die Aenderung der Gesammtenergie ist stets einfach und sicher zu messen, indem wir den Vorgang in einem Kalorimeter ohne Leistung äusserer Arbeit sich abspielen lassen. Schwieriger ist bisweilen die maximale Arbeit zu ermitteln, weil zu ihrer Bestimmung der Vorgang reversibel geleitet werden muss; aber da in vielen Fällen auch diese Grösse (z. B. mittelst des Watt-schen Indikators oder des Siemens'schen Dynamometers) einer direkten Messung zugänglich ist, so wird man kaum erhebliche Schwierigkeiten finden, sich ihre Bedeutung in neuen Fällen klar zu machen. Insbesondere empfiehlt sich die obige Fassung für die Anwendung auf chemische und elektrochemische Reaktionen.

Beachten wir ferner, dass in der Nebeneinanderstellung von $A$ und $U$ liegt, dass beide Grössen[1]) vom Wege unabhängig und daher durch Anfangs- und Endzustand eindeutig bestimmt sind, dass ferner $A - U$ die latente Wärme des Vorganges bedeutet, so können wir Gleichung (e) als die Zusammenfassung beider Hauptsätze ansehen.

Falls die Arbeit, die bei dem betrachteten Vorgange geleistet wird, lediglich in der Zurückdrängung eines äusseren Druckes in Folge einer Volumzunahme des Systems besteht, so können wir $A$ auf die Form bringen

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

indem wir mit $v_1$ das anfängliche, mit $v_2$ das schliessliche Volum bezeichnen. Häufig bleibt nun der treibende Druck während der Volumzunahme konstant (Verdampfung, Schmelzung, Dissociation fester Stoffe u. s. w.), und es wird dann

[1]) $U$ ist es dem ersten Wärmesatz zufolge (S. 8).

$$A = (v_2 - v_1)p; \quad dA = (v_2 - v_1)dp$$

und somit

$$A - U = Q = (v_2 - v_1)T\frac{dp}{dT},$$

worin $Q$ die Wärmemenge bedeutet, die während der isothermen Volumänderung $v_2 - v_1$ vom System absorbirt wird.

Wenn während der Ausdehnung $p$ sich ändert (Verdampfen einer Lösung, Ausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit u. s. w.), so können wir $p$ während einer sehr kleinen Volumzunahme $v_2 - v_1 = dv$ als konstant ansehen, und erhalten aus der letzten Gleichung

$$dQ = T\frac{dp}{dT}dv;$$

hierbei ist aber zu beachten, dass $dp$ die Druckzunahme bei konstantem Volumen, $dQ$ hingegen die Wärmeabsorption bedeutet, wenn bei konstanter Temperatur das Volumen des Systems um $dv$ (unter Arbeitsleistung) wächst. Man pflegt dies durch die Schreibweisen

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad \text{oder} \quad \frac{\partial Q}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T}$$

zu verdeutlichen.

**Analytische Formulirung der maximalen Arbeit.** Die grösste Schwierigkeit, die in der Anwendung der Fundamentalgleichung (e) liegt, besteht in der Bildung eines analytischen Ausdrucks der maximalen Arbeit; denn es muss diese Grösse (den seltenen Fall ausgenommen, dass wir $A$ wie auch $\frac{dA}{dT}$ direkt experimentell ermitteln) eindeutig durch geeignete den Anfangs- und Endzustand charakterisirende Werthe bestimmt und unter Berücksichtigung der Forderung, dass während der Temperatursteigerung $dT$ keine äussere Arbeit geleistet wird, nach der Temperatur differenzirt werden.

Für die Wahl der Variabeln, die bei gegebener Temperatur den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmen, deren Zahl sich übrigens in der Mehrzahl der Fälle auf eine einzige reduzirt, ist folgende Bemerkung wichtig. Als Arbeitsgrösse können wir $A$ immer in ein Produkt wie Zugkraft $\times$ Weg, Druck $\times$ Volum, thermodynamisches Potential $\times$ Substanzmenge, elektrisches Potential $\times$ Elektricitätsmenge u. dgl. zerlegen, von dessen beiden Faktoren der erste im allgemeinen eine Temperaturfunktion ist, der zweite aber von ihr unabhängig gemacht werden kann; letzterer wird also neben der Temperatur als unabhängige Variable zu wählen sein, wenn wir den Ausdruck von $A$ bilden.

Diese Bemerkung möge etwas näher erläutert werden. Es sei $A_0$ der den Anfangszustand, $F$ der den Endzustand charakterisirende Ausdruck, so dass

$$A = F - A_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wird. Wählen wir $F$ und $A_0$ äusserst wenig von einander verschieden, so geht $A$ in ein Differential $dA$ über. Gelingt es, eine Variable zu finden, deren Aenderungen $dA$ proportional sind, so können wir setzen

$$dA = \mathfrak{K}\, d\mathfrak{w} \;[T \text{ konstant}] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

worin der Proportionalitätsfaktor $\mathfrak{K}$ also gleich der (partiellen) Derivirten von $A$

nach $\mathfrak{w}$ ist, und $A$ selber ist, wenn wir $\mathfrak{K}$ als Funktion von $\mathfrak{w}$ kennen, durch eine Integration vom Anfangs- bis zum Endzustand zu ermitteln

$$A = \int_{\mathfrak{w}_1}^{\mathfrak{w}_2} \mathfrak{K}\, d\mathfrak{w}.$$

Der einfachste Fall ist der, dass eine Kraft $X$ in einem Punkte angreift; verschiebt sich der Angriffspunkt um das Wegelement $dx$, so ist

$$dA = X dx,$$

d. h. es sind für sehr kleine Aenderungen die Variationen von $A$ und $x$ einander proportional. Die Zerlegung Gleichung (2) scheint nun aber allgemein möglich und man kann daher passend nach Analogie des obigen einfachsten Falles $\mathfrak{K}$ als „Kraft" und $d\mathfrak{w}$ als „Weginkrement" bezeichnen.

Bietet das betrachtete System mehrere Wege zur Arbeitsleistung, so wird

$$dA = \mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots \text{ [}T\text{ konstant]} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

und die (partiellen) Derivirten von $A$ nach $\mathfrak{w}_1, \mathfrak{w}_2 \ldots$ sind $\mathfrak{K}_1, \mathfrak{K}_2 \ldots$ So ist also die Derivirte von $A$ nach dem Volumen der Druck, nach der von einem galvanischen Element gelieferten Elektricitätsmenge die elektromotorische Kraft des Systems u. s. w. Allgemein ist also $\frac{\partial A}{\partial \mathfrak{w}}$ die Kraft, mit der das System eine bestimmte Zustandsveränderung erleidet; da es sich nun fast ausschliesslich um Zustandsveränderungen mit starker Reibung handelt, so ist in Analogie zu Gleichung (5) S. 14 die Geschwindigkeit der betreffenden Veränderung gleich dem Quotienten Kraft durch Reibung. Weil letztere im höchsten Maasse von der Natur des betreffenden Systems abhängt, so lehrt die Thermodynamik hierüber gar nichts.

Die Ermittlung von $\frac{dA}{dT}$, dem Temperaturkoefficienten der maximalen Arbeit, ist nunmehr einfach. Nachdem durch Integration der Werth von

$$A = F - A_0$$

festgestellt ist, haben wir $A$ nach $T$ partiell zu differenziren; da bei Konstanz der Werthe von $\mathfrak{w}$ nach Gleichung (3) keine äussere Arbeit geleistet wird, so ist der S. 23 angegebenen Bedingung, dass die Temperatursteigerung keine Leistung äusserer Arbeit bedingt, eo ipso genügt.

Lassen wir nun wiederum dadurch, dass wir $F$ und $A_0$ wenig von einander verschieden wählen, $A$ sehr klein werden, so wird die maximale Arbeit

$$\mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots,$$

worin die Grössen $d\mathfrak{w}$ kleine, aber bestimmte Aenderungen bedeuten. Wenden wir auf den so definirten, von unendlich kleinen Aenderungen begleiteten Vorgang die Fundamentalgleichung (e)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

an, so wird

$$\mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 + \ldots - dU = T\left(\frac{\partial \mathfrak{K}_1}{\partial T} d\mathfrak{w}_1 + \frac{\partial \mathfrak{K}_2}{\partial T} d\mathfrak{w}_2 + \ldots\right)$$

oder umgeformt

$$\Sigma \left(\mathfrak{K} - T\frac{\partial \mathfrak{K}}{\partial T}\right) d\mathfrak{w} = dU,$$

worin also $dU$ die durch die Werthe von $d\mathfrak{w}$ festgelegte Aenderung der Gesammtenergie bedeutet. Von dieser Gleichung ist die S. 26 gefundene ein spezieller Fall ($\mathfrak{K} = p$, $\mathfrak{w} = v$).

Zwischen den Werthen $\mathfrak{K}$ besteht eine Beziehung, die wir für den Fall zweier Formen äusserer Arbeit (zweier „Wege der Kraft") entwickeln wollen; es sei also

$$dA = \mathfrak{K}_1 d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 d\mathfrak{w}_2 \text{ [}T\text{ konstant].}$$

Da es sich in dieser Gleichung um ein vollständiges Differential handelt ($A$ ist ja vom Wege unabhängig), so muss

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \mathfrak{w}_1 \partial \mathfrak{w}_2} = \frac{\partial^2 A}{\partial \mathfrak{w}_2 \partial \mathfrak{w}_1}$$

sein, d. h. es ist

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_1}{\partial \mathfrak{w}_2} = \frac{\partial \mathfrak{K}_2}{\partial \mathfrak{w}_1},$$

eine Gleichung übrigens, die in ihren Anwendungen sich mit Gleichung (c) S. 20 deckt. Die Verallgemeinerung für mehr als zwei Variable liegt auf der Hand, hat aber bisher noch keine Anwendung gefunden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Begriff der Reversibilität in allen den Gleichungen [wie z. B. Gleichung (3)] implicite enthalten ist, welche die äussere Arbeit eindeutig durch Variable ausdrücken und die Zeit nicht enthalten.

**Freie Energie.** Da die Grösse $A$ denjenigen Theil der mit dem betreffenden Vorgange verbundenen Energieänderung angiebt, der unbeschränkt in äussere Arbeit, lebendige Kraft etc., a fortiori also auch in Wärme, mit einem Worte in jeder Beziehung frei verwandelbar ist, so hat Helmholtz[1]) dafür den Namen „Aenderung der freien Energie“ und für $A - U$, d. h. die Differenz der Aenderungen von freier und gesammter Energie, entsprechend „Aenderung der gebundenen Energie“ vorgeschlagen.

Physikalische Bedeutung besitzen natürlich nur die Aenderungen der Gesammt- oder solche der freien Energie. Der absolute Betrag dieser Grössen ist uns unbekannt und bietet insofern kein Interesse, weil er aller Wahrscheinlichkeit nach unwesentlich für den Verlauf der uns umgebenden Erscheinungen ist. Aehnlich sprechen wir nur von relativen Bewegungen der uns umgebenden Körper, weil uns ihre absoluten Geschwindigkeiten unbekannt und auch für jene gleichgültig sind, wenigstens soviel wir bis jetzt wissen. Bezeichnen wir also mit $\mathfrak{U}$ den absoluten Betrag der Gesammtenergie und mit $\mathfrak{A}$ denjenigen der freien Energie, so messen wir wohl (z. B. kalorimetrisch) durch

$$U = \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_1$$

die Aenderung der Gesammtenergie und (z. B. mittels des Watt'schen Indikators) durch

$$A = \mathfrak{A}_2 - \mathfrak{A}_1$$

diejenige der freien Energie, aber die Absolutwerthe von $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{A}$ entgehen uns. Zählen wir $U$ und $A$ von einem geeigneten Anfangspunkt an, so können wir auch schlechthin von der „gesammten“ oder „freien“ Energie sprechen, und unsere Fundamentalgleichung (e) lautet dann in Worten: Die Differenz der freien und der gesammten Energie (welche Differenz auch als gebundene Energie bezeichnet wird) ist gleich der absoluten Temperatur mal dem Temperaturkoefficienten der freien Energie.

---

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. 1882; Ges. Abh. II S. 958; vgl. jedoch auch Massieu, Journ. de phys. 6. 216 (1877) und W. Gibbs, Transact. Connecticut. Acad. III 1875/78; deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

Nach dem ersten Hauptsatze bleibt in einem gegen Zufuhr oder Abgabe von Energie abgeschlossenen System die Gesammtenergie unter allen Umständen konstant, und nach dem zweiten würde es in einem auf konstanter Temperatur erhaltenen System die freie Energie ebenfalls thun, wenn alle Ereignisse in dem System sich reversibel vollzögen; in Wirklichkeit aber nimmt sie stets ab, da dieser ideale Grenzfall sich niemals streng realisiren lässt, vielmehr durch Reibung und ähnliche Vorgänge stets ein Uebergang von freier Energie in gebundene verursacht wird.

Clausius führte als eine für viele Zwecke brauchbare Funktion die Entropie ein

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T},$$

d. h. die durch die absolute Temperatur dividirte Differenz von Gesammt- und freier Energie, die besonders bei Betrachtung adiabatisch (ohne Abgabe oder Aufnahme von Wärme) verlaufender Vorgänge sehr nützlich ist; von dieser Funktion zeigte Clausius, dass sie bei allen irreversiblen Prozessen, die sich in einem gegen Energieaustausch abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunimmt, so dass man mit Benutzung dieser Funktion den zweiten Hauptsatz als das Prinzip von der Vermehrung der Entropie bezeichnen kann. Keineswegs ist übrigens diese Fassung des zweiten Hauptsatzes allgemeiner, als die des Prinzipes der Zunahme der freien Energie; das erste Prinzip ist eben direkt nur auf Systeme von konstantem Energiegehalt, das letztere nur auf solche von konstant erhaltener Temperatur anwendbar, aber da aus beiden speziellen Prinzipien sich die Unmöglichkeit der S. 16 beschriebenen Arbeitsmaschine allgemein ableiten lässt, so kann andrerseits jedes der speziellen Prinzipien auch schlechthin als allgemeinster Ausdruck des zweiten Wärmesatzes bezeichnet werden.

Die Kombination von

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T} \quad \text{und} \quad \mathfrak{U} - \mathfrak{A} = -T\frac{d\mathfrak{A}}{dT}$$

liefert übrigens

$$\mathfrak{S} = -\frac{d\mathfrak{A}}{dT},$$

d. h. die Entropie ist der negative Temperaturkoeffizient der freien Energie. — Wir werden späterhin ausschliesslich lieber mit dem anschaulichen Begriff der maximalen Arbeit (freien Energie) anstatt mit ihrem negativen Temperaturkoefficienten, der Entropie, operiren; auch ist, wie besonders Helmholtz (a. a. O.) betont hat, die Benutzung der Integralfunktion (freien Energie) deshalb prinzipiell derjenigen ihrer Derivirten (Entropie) vorzuziehen, weil sich $\mathfrak{U}$ aus Gleichung (e) und $\mathfrak{S}$ aus vorstehender Gleichung leicht durch $\mathfrak{A}$ ausdrücken lassen.

**Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen.** Schliesslich sei noch bemerkt, dass aus den oben aufgestellten Fundamentalprinzipien sich eine einfache Bedingung dafür ergiebt, ob ein System im Gleichgewicht sich befindet oder nicht. Wir bemerkten oben, dass bei jeder reversiblen Aenderung Kraft und Gegenkraft genau gleich sind, dass also, wenn die eine ein wenig die andere übersteigt, eine Veränderung in dem einen oder andern Sinne sich vollzieht. Daraus folgt:

In jeder Phase einer beliebigen reversiblen Veränderung befindet sich ein System im Gleichgewicht, und damit ein System im Gleichgewicht sich befindet, genügt es, wenn die

**Bedingungen so gewählt werden, dass nur reversible Aenderungen möglich sind**[1].

Ein in einem Gefässe eingeschlossenes chemisch indifferentes Gasgemenge z. B. ist im Gleichgewicht, wenn es überall gleiche Temperatur und gleiche Zusammensetzung besitzt, weil andernfalls die irreversiblen Prozesse der Diffusion und Wärmeleitung sich abspielen würden. Ferner muss die Bedingung erfüllt sein, dass das einschliessende Gefäss nicht durch den Gasdruck zertrümmert wird, was ja ebenfalls einen irreversiblen Vorgang bedeuten würde u. s. w.

Da aber allgemein kein System im Gleichgewicht ist, in welchem Temperaturdifferenzen herrschen, so können wir uns auf die Betrachtung eines isothermen Systems, und da weder ein bestehendes Gleichgewicht zerstört, noch ein nicht bestehendes geschaffen werden kann, wenn wir ein gleich temperirtes System in ein Bad von gleicher Temperatur bringen, auch auf die Betrachtung isothermer Veränderungen beschränken. Dann sind aber nach S. 29 irreversible Prozesse ausgeschlossen, wenn alle Veränderungen mit einer Zunahme von $A$ verbunden sind, d. h. wir finden:

**Ein System ist bei konstant erhaltener Temperatur im Gleichgewicht, wenn die freie Energie ein Minimum ist.**

Die analytische Bedingung lautet

$$\delta \mathfrak{A} = o \;[T \text{ konstant}] \qquad (1)$$

Da die Entropie bei allen irreversiblen Vorgängen, die sich in einem gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunehmen muss (S. 29), so findet man als entsprechende Gleichgewichtsbedingung, dass in einem System von konstant erhaltenem Energiegehalt jede Veränderung mit einer Zunahme der Entropie $\mathfrak{S}$ verknüpft oder dass $\mathfrak{S}$ ein Maximum ist:

$$\delta \mathfrak{S} = o \;[U \text{ konstant}] \qquad (2)$$

Die beiden Gleichgewichtsbedingungen (1) und (2) sind aber identisch, denn ob das Gleichgewicht eines Systems nur durch Aenderung der Temperatur oder nur durch Zufuhr von Wärme gestört werden kann, läuft auf dasselbe hinaus.

**Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung.** An die obigen Erfahrungssätze, welche in gleicher Weise das Fundament der Physik wie Chemie bilden, schliesst sich unmittelbar ein weiterer an, der uns bereits mehr in das Gebiet der Chemie hinüberführt. Es gelingt auf mannigfaltige Weise, verschiedene Elemente zu einem neuen homogenen, d. h. in allen seinen Punkten gleichartigen Stoffe zu vereinen, einem Stoffe also, der, auch mit dem schärfsten Mikroskope betrachtet, in allen seinen Punkten gleiche Eigenschaften besitzt. Die Erfahrung lehrt nun zunächst, dass die Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe sich in allen Fällen mit der Zusammensetzung mehr oder weniger stark ändern, dass aber keineswegs jene durch die Zusammensetzung allein bestimmt sind. Knallgas, Wasserdampf, flüssiges Wasser und Eis sind Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber auch unter gleichen

[1] Verwandlung von potentieller in kinetische Energie ist in physikalischen Systemen, wo Reibung nie ganz fehlt, ein irversibler Vorgang.

äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes verglichen sind ihre Eigenschaften durchaus verschiedene.

Das eingehendere Studium des Verhaltens zusammengesetzter Stoffe in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung hat nun zu einer Unterscheidung derselben in zwei Kategorien geführt. Bei der Mischung zweier gasförmiger Elemente, z. B. des Wasserstoffs und Joddampfs, können wir je nach Umständen zwei von einander ganz verschiedene, ebenfalls gasförmige Mischungen erhalten, die zwar beide physikalisch und chemisch in allen Punkten homogen sind, aber einen charakteristischen Unterschied darbieten. In der einen Mischung können wir ohne Mühe die Eigenschaften der einzelnen Elemente wieder erkennen, z. B. den Joddampf an seiner Farbe, den Wasserstoff an seiner grossen Diffusionsfähigkeit durch poröse Scheidewände; in der zweiten Mischung sind viele Eigenschaften der beiden Komponenten total verändert; so ist die Farbe des Joddampfes verschwunden und man sucht vergeblich nach der Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs. Charakteristisch verschieden verhalten sich ferner beide Mischungen gegenüber der Kondensation zur Flüssigkeit oder zu festen Körpern: aus der ersten scheiden sich Stoffe von ganz anderer Zusammensetzung aus wie der übrigbleibende Dampf, indem durch Abkühlung oder genügende Kompression zunächst festes Jod von dem Gasgemische abgesondert wird; aus der zweiten erhalten wir im gleichen Falle eine homogene Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie der zurückbleibende Dampf.

Das erste der beiden gasförmigen Aggregate nennen wir physikalisches Gemisch, das zweite eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Joddampf (Jodwasserstoff) und wir bringen damit zum Ausdruck, dass die Vermengung der beiden Gase im zweiten Falle eine viel innigere ist, als im ersten.

Dieselbe Unterscheidung machen wir bei der Vereinigung verschiedener zusammengesetzter Stoffe unter einander oder mit Elementen; wir stossen hierbei häufig auf homogene Aggregate, die in unveränderter Zusammensetzung sich kondensiren, verdampfen, gefrieren, auskrystallisiren und in vieler Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften von denen der Komponenten total verschieden sind; wir werden dieselben, ohne zweifelhaft zu sein, als chemische Verbindungen ansprechen. Andere derartige Aggregate ändern bei der Kondensation, Verdampfung etc. ihre Zusammensetzung sehr leicht, die einzelnen Komponenten lassen sich mühelos und auf mannigfache Weise wieder zurückgewinnen, und im Gemenge erkennen wir viele Eigenschaften der Komponenten wieder, die ihnen gesondert zukamen. Diese Komplexe werden wir ebenfalls mit voller Sicherheit als blosse physikalische Gemische ansprechen.

Die Bildung chemischer Verbindungen ist ferner in der Regel mit viel beträchtlicheren Volum- und Energieänderungen verknüpft, wie die blosse Vereinigung zum physikalischen Gemische; die äussere Arbeit ferner, die wir aufwenden müssen, um die Komponenten des Gemenges wieder von einander zu sondern, ist in der Regel dort viel grösser wie

hier. Es deutet dies alles darauf hin, dass die Vereinigung der Komponenten im ersten Falle eine ungleich innigere ist, wie im zweiten.

Allein die Unterschiede zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung sind doch nur graduelle und zwischen beiden finden wir in der Natur alle Abstufungen. So werden wir die Lösung eines Salzes in Wasser als ein physikalisches Gemisch anzusprechen geneigt sein, weil wir die Komponenten leicht von einander trennen können; sowohl durch Verdampfung wie durch Ausfrieren können wir reines Wasser der Lösung entziehen und andererseits können wir ohne Mühe das gelöste Salz rein auskrystallisiren lassen. Gleichwohl sind viele Eigenschaften des Salzes in ausgesprochener Weise durch den Vorgang der Auflösung verändert; sehr augenfällig geschieht dies z. B. bei der Auflösung des wasserfreien Kupfersulfats, eines weissen Körpers, welcher in Lösung eine intensive blaue Farbe annimmt. Diese und andere Erscheinungen deuten wieder mehr darauf hin, dass ein chemischer Prozess mit der Auflösung verbunden ist. Umgekehrt finden wir bei der Vereinigung verschiedener Stoffe zu einem neuen homogenen Komplex, der nach gewichtigen Gründen als chemische Verbindung aufzufassen ist, trotzdem gewisse Eigenschaften der Komponenten im Gemenge unverändert wieder. So ist z. B. nach der Vereinigung von Jod und Quecksilber zu Quecksilberjodid die Wärmekapazität des neu entstandenen Komplexes fast genau dieselbe, wie vor der Vereinigung; es bleibt also die spezifische Wärme der beiden Elemente in der Verbindung ungeändert.

**Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen.** Zu einer viel schärferen Unterscheidung zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung hat die quantitative Untersuchung der Antheile geführt, mit welchen die verschiedenen Elemente in jenen zugegen sind. Die Zusammensetzung eines physikalischen Gemisches können wir in weiten Grenzen variiren; diejenige aber einer chemischen Verbindung findet sich von konstanter Zusammensetzung, auf welchem Wege sie auch bereitet wird.

Für die Mengenverhältnisse, mit welchen die einzelnen Elemente in Verbindungen von konstanter Zusammensetzung enthalten sind, hat John Dalton (1808) ein ungemein einfaches und überraschendes Gesetz aufgefunden, welches man das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nennt. Dasselbe besagt, dass man für jedes Element eine gewisse Zahl ermitteln kann, die wir als „Verbindungsgewicht" bezeichnen wollen, und welche dafür massgebend ist, in welchem Mengenverhältniss das Element in die verschiedensten Verbindungen eingeht. Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältniss der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältniss einfacher Multipla derselben.

Dieser Satz bildet das Grundgesetz der chemischen Forschung; wie unzählige Analysen und insbesondere die auf die verschiedenste

Weise und mit denkbar grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen der Verbindungsgewichte von Elementen beweisen, gilt der Satz bei denjenigen Vereinigungen von Elementen, die ihrem ganzen Charakter nach als chemische Verbindungen sich darstellen, mit praktisch absoluter Genauigkeit.

**Die Molekularhypothese.** Obwohl es durchaus angängig erscheint, auf Grund obiger die Umsetzungen des Stoffes und der Energie betreffender Erfahrungssätze ein chemisches Lehrgebäude zu errichten, in welches sich die Ergebnisse der Erfahrung übersichtlich einordnen lassen, so hat man zu diesen Erfahrungssätzen eine Hypothese über die Konstitution der stofflichen Aggregate zugezogen, welche, obwohl schon im Alterthum aufgestellt, doch erst Anfang dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston als eine zur tieferen und anschaulicheren Erfassung der chemischen Vorgänge nützliche erwiesen wurde und seitdem in der Entwicklung der Chemie und Physik das leitende Prinzip geblieben ist. Im Sinne dieser Hypothese erfüllt ein stoffliches Aggregat den von ihm eingenommenen Gesammtraum nicht kontinuirlich in allen seinen Punkten, sondern es setzt sich zusammen aus zwar sehr kleinen, aber endlichen Massentheilchen, die mehr oder weniger weit von einander entfernt sind und die Moleküle des Stoffes genannt werden. Dass uns die Lücken zwischen den einzelnen Molekülen entgehen und ebensowenig wie diese selber unmittelbarer Erkenntniss zugänglich sind, der unbefangenen Sinneswahrnehmung vielmehr die Materie den Raum stetig zu erfüllen scheint, erklärt sich aus der Kleinheit der Moleküle und unserer Unfähigkeit, so winzige Dimensionen erfassen zu können.

Ob die Molekularhypothese den thatsächlichen Verhältnissen gerecht wird oder nur unserer bisher zweifellos vorhandenen Unfähigkeit, von anderen Anschauungen ausgehend zu einer tieferen Erkenntniss der Naturerscheinungen zu gelangen, ihre Entstehung verdankt, ob vielleicht gerade der weitere Ausbau der Energielehre uns zu einer veränderten und mehr geklärten Auffassung der Materie führen wird, das zu erörtern ist hier weder der Ort, noch scheint die Zeit dazu gekommen zu sein. Thatsache ist, und dies ist zunächst das Wichtigste und allein Entscheidende, dass die Molekularhypothese ein Hülfsmittel jedes Zweiges der Naturforschung und insbesondere der Chemie darstellt, wie es mächtiger und vielseitiger noch nirgends anders von theoretischer Spekulation erbracht worden ist; daher sollen denn auch in der folgenden Darstellung der theoretischen Chemie die Anschauungen der Molekularhypothese ganz besondere Berücksichtigung erfahren und auch zuweilen in Fällen benutzt werden, wo man schliesslich ohne sie zwar ebensoweit kommen könnte, wo aber doch Hinzuziehung molekularer Vorstellungen im Interesse der Anschaulichkeit und Kürze des Ausdrucks geboten erscheint. Bis in unsere Tage hat der weitere Ausbau der Molekularhypothese so ungemein häufig unerwartet reiche Früchte positiver Bereicherung unseres Wissens getragen; wie sollte da unser Streben nicht darauf gerichtet sein, unsere Vorstellungen über die Welt der

Moleküle immer greifbarer zu gestalten und unser Auge gleichsam mit immer schärferen Mikroskopen zu ihrer Betrachtung zu bewaffnen?

**Atom und Molekül.** Der erste grosse Erfolg der Annahme einer diskreten Vertheilung der Materie im Raume war die einfache und anschauliche Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen, die seinem Entdecker Dalton gelang und durch welche jene Hypothese mit einem Schlage der modernen Naturwissenschaft als ein Phönix aus der Asche altgriechischer Philosophie erstand.

Die Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Elementen ist nämlich im Sinne der Molekularhypothese am einfachsten in der Weise aufzufassen, dass die kleinsten Theilchen der Elemente zu den Molekülen der Verbindung zusammentreten. Es müssen also die letzteren theilbar sein und eine solche Theilung findet statt, wenn eine Verbindung in ihre Elemente zerfällt. Wir gelangen so zu der Annahme, dass auch ein Molekül den von ihm eingenommenen Raum nicht kontinuirlich erfüllt, sondern ein Aggregat diskret im Gesammtraum des Moleküls vertheilter Massentheilchen darstellt. Diese Massentheilchen nennen wir „Atome"; die Atome, durch deren Zusammentritt das Molekül entstanden ist, werden gleichartig, wenn dieses einem Elemente, und verschiedenartig sein, wenn dieses einer chemischen Verbindung angehört. Nur im ersteren Falle kann es vorkommen, dass ein Molekül aus einem einzigen Atome besteht. Die Kraft, welche die Atome im Molekülverbande an einander kettet, nennen wir die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Atome; auf die Wirkung dieser Kraft haben wir in erster Linie den Umstand zurückzuführen, dass die Eigenschaften der Atome je nach dem Molekülverbande, dem sie angehören, so stark variiren, und dass die Eigenschaften der Verbindungen häufig so sehr verschieden sind von denen der freien Elemente.

Viele Erfahrungsthatsachen sprechen für die an sich einleuchtende Annahme, dass die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer sind, und dass die Moleküle einer einheitlichen chemischen Verbindung sämmtlich gleiche Zusammensetzung besitzen. Dann muss offenbar das Gewichtsverhältniss, mit welchem die verschiedenen Elemente in eine chemische Verbindung eingegangen sind, gleichzeitig das Gewichtsverhältniss darstellen, mit welchem die einzelnen Elemente im Molekül der Verbindung enthalten sind; da nun immer eine bestimmte Anzahl Atome zum Molekül einer Verbindung zusammentritt, gleichgültig wie dieselbe entstanden ist, so muss auch ihre Zusammensetzung immer eine ganz bestimmte sein. Da ferner ein Molekül einer Verbindung von jeder Gattung Atome immer eine ganze und zwar meistens nicht grosse Zahl enthält, so müssen die Mengenverhältnisse, mit welchen die Elemente in die verschiedenen Verbindungen eingehen, entweder direkt im Verhältnisse der Atomgewichte oder aber im Verhältniss einfacher Multipla derselben stehen. Diese Forderungen der Atomtheorie bestätigt die Erfahrung im vollsten Maasse; der letztere Satz enthält das Gesetz der konstanten und mul-

tiplen Proportionen, bringt aber zugleich darin eine wesentliche Erweiterung jenes Erfahrungssatzes, dass er den rein empirisch ermittelten Verbindungsgewichten eine anschauliche Bedeutung ertheilt. Im Sinne der Atomtheorie müssen die Verbindungsgewichte und die Atomgewichte offenbar im einfachen rationalen Verhältnisse stehen; letzteres lässt sich jedoch ohne neue Erfahrungsthatsachen nicht frei von Willkür ermitteln und erst bei Besprechung der Atomgewichtsbestimmungen (Buch II) wird der Weg dargelegt werden, welcher zu den gegenwärtig als sicher (bis auf die Beobachtungsfehler, die den analytischen Bestimmungen der Verbindungsgewichte anhaften) angenommenen Werthen der relativen Atomgewichte geführt hat.

**Tabelle der Elemente.** Da man von den stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen nur zu den relativen, nicht zu den absoluten Atomgewichten gelangen kann, so handelt es sich um die Wahl einer Einheit derselben. Von Dalton wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs als das kleinste unter allen Elementen hierzu gewählt; da aber gerade die genaue Feststellung der relativen Verbindungsgewichte bezüglich des Wasserstoffs experimentelle Schwierigkeiten bietet und ausserdem die meisten Verbindungsgewichte der Elemente aus Sauerstoffverbindungen bestimmt wurden, so legte Berzelius das Atomgewicht des Sauerstoffs zu Grunde, welches er gleich 100 setzte, um keine Atomgewichte kleiner als eins werden zu lassen. Neuerdings ist man aus mancherlei Gründen wieder zur Dalton'schen Einheit zurückgekehrt; allein der Uebelstand, dass das Verhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, noch nicht mit hinreichender Genauigkeit (höchstens bis auf ein Promille) sich hat feststellen lassen, besteht nach wie vor, und es müsste nach jeder neuen Bestimmung dieses Verhältnisses eine Umrechnung sämmtlicher Atomgewichte erfolgen. Wie unzweckmässig es ist, mit Atomgewichten zu operiren, die „Kurswerth“ besitzen, liegt auf der Hand. Dass gerade das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs einer scharfen Bestimmung so grosse Schwierigkeiten bietet, erklärt sich aus dem Umstande, dass dieses Gas so ungemein schwierig genügend rein sich erhalten und genügend genau sich wägen lässt.

Es ist daher von verschiedenen Seiten [1]) neuerdings ein vermittelnder Vorschlag gemacht worden, dessen allgemeine Annahme wohl nur Frage einer kurzen Zeit sein kann. Das Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist nahe 1 : 16; wenn man daher als Normale des Atomgewichts den Sauerstoff annimmt, dieses aber nicht gleich 1, sondern

$$O = 16{,}000$$

setzt, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs nicht genau, aber sehr nahe gleich 1 und mit dem Vortheile der Dalton'schen Einheit diejenige der Berzelius'schen Wahl vereinigt; man ist so der fatalen

[1]) Vgl. darüber Ostwald, Allg. Chem. I, 20. Leipzig 1891.

Nothwendigkeit gänzlich überhoben, nach jeder genaueren Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers eine Aenderung der Atomgewichte aller übrigen Elemente vornehmen zu müssen.

In der folgenden Tabelle sind neben den Namen der alphabetisch geordneten Elemente ihre chemischen Zeichen und ihre Atomgewichte aufgeführt. Unter I sind die von Ostwald[1]), unter II die ganz neuerdings von F. W. Clarke[2]) zusammengestellten Atomgewichte angegeben.

| Substanz | Symbol | I | II | Substanz | Symbol | I | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium . | Al | 27.08 | 27.11 | Nickel . . . | Ni | 58.5 | 58,69 |
| Antimon . . | Sb | 120,34 | 120,43 | Niob (Columbium) . . | Nb | 94,2 | 93,73 |
| Argon . . . | A | — | (39.8) | Osmium . . | Os | 191,6 | 190,99 |
| Arsen . . . | As | 75.00 | 75,01 | Palladium . | Pd | 106,7 | 106,36 |
| Barium . . . | Ba | 137,04 | 137.44 | Phosphor . . | P | 31.025 | 31,02 |
| Beryllium (Glucinum) | Be | 9.102 | 9.08 | Platin . . . | Pt | 194.83 | 194,89 |
| Blei . . . | Pb | 206.911 | 206.92 | Praseodym . | Pr | 143,6 | 143,60 |
| Bor . . . . | B | 11.01 | 10.95 | Quecksilber . | Hg | 200.36 | 200,00 |
| Brom . . . | Br | 79,963 | 79.95 | Rhodium . . | Rh | 103,1 | 103,01 |
| Cadmium . . | Cd | 112.08 | 111.95 | Rubidium . . | Rb | 85,44 | 85,43 |
| Cäsium . . | Cs | 132.88 | 132.89 | Ruthenium . . | Ru | 101.66 | 101,68 |
| Calcium . . | Ca | 40.00 | 40.07 | Samarium . | Sm | 150.15 | 150,26 |
| Cer . . . . . | Ce | 140,23 | 140.20 | Sauerstoff . | O | **16,00** | **16,00** |
| Chlor . . . | Cl | 35.453 | 35.45 | Scandium . | Sc | 44.09 | 44,12 |
| Chrom . . . | Cr | 52.15 | 52.14 | Schwefel . . | S | 32.0626 | 32,07 |
| Decipium . . | Dp | 171.0 | — | Selen . . . . | Se | 79.07 | 79.02 |
| Eisen . . . | Fe | 56.0 | 56.02 | Silber . . . | Ag | 107.938 | 107,92 |
| Erbium . . | Er | 166.0 | 166.32 | Silicium . . | Si | 28.40 | 28,40 |
| Fluor . . . | F | 18.99 | 19.06 | Stickstoff . . | N | 14.041 | 14,04 |
| Gadolinium . | Gd | — | 156.76 | Strontium . . | Sr | 87.52 | 87,61 |
| Gallium . . | Ga | 69.9 | 69.91 | Tantal . . . | Ta | 182.8 | 182,84 |
| Germanium . | Ge | 72.32 | 72.48 | Tellur . . . | Te | 125.0 | 127,49 |
| Gold . . . | Au | 197.25 | 197.23 | Terbium . . | Tb | — | 160,00 |
| Helium . . | He | — | ? ? | Thallium . . | Tl | 204.146 | 204.15 |
| Indium . . | In | 113.7 | 113.85 | Thorium . . | Th | 232.4 | 232,63 |
| Iridium . . | Ir | 193.18 | 193.12 | Thulium . . | Tu | 170.7 | 170,70 |
| Jod . . . . | J | 126.864 | 126.85 | Titan . . . | Ti | 48.13 | 48,15 |
| Kalium . . | K | 39.136 | 39.11 | Uran . . . | U | 239.4 | 239.59 |
| Kobalt . . | Co | 59.0 | 58.93 | Vanadium . . | V | 51.21 | 51.38 |
| Kohlenstoff . | C | 12.003 | 12.01 | Wasserstoff . | H | 1.0032[3]) | 1.008[3]) |
| Kupfer . . | Cu | 63.44 | 63.60 | Wismuth . . | Bi | 208.0 | 208.11 |
| Lanthan . . | La | 138.5 | 138.64 | Wolfram . . | W | 184.0 | 184.83 |
| Lithium . . | Li | 7.030 | 7.03 | Ytterbium . . | Yb | 173.2 | 173.19 |
| Magnesium . | Mg | 24.376 | 24.28 | Yttrium . . | Y | 89.0 | 89.02 |
| Mangan . . | Mn | 55.09 | 54.99 | Zink . . . | Zn | 65.38 | 65,41 |
| Molybdän | Mo | 96.1 | 95.99 | Zinn . . . | Sn | 118.10 | 119.05 |
| Natrium . | Na | 23.0575 | 23.05 | Zirkon . . . | Zr | 90.67 | 90.40 |
| Neodym . . | Nd | 140.8 | 140.80 | | | | |

[1]) l. c. 18—138.

[2]) Chem. News 75. 282 (1897).

[3]) Der Werth 1.007 bis 1.008 scheint durch die neuesten Bestimmungen sichergestellt; vgl. besonders Morley, Zeitschrift physikal. Chem. 17. 87 (1895).

**Klassifizirung der Naturvorgänge.** Bekanntlich theilt man die Veränderungen in der Natur seit Langem in physikalische und chemische ein; bei den ersteren spielt in der Regel die Zusammensetzung der Materie eine mehr sekundäre oder wenigstens untergeordnete Rolle, während bei den letzteren gerade auf die rein stofflichen Veränderungen das Hauptgewicht gelegt wird. Vom Standpunkte der Molekulartheorie erblickt man in den physikalischen Prozessen Vorgänge, bei denen die Moleküle als solche intakt bleiben, während die chemischen Prozesse die Zusammensetzung der Moleküle verändern. Dass diese Eintheilung ihre tiefgehenden inneren Gründe hat, beweist am besten die äusserst weit getriebene Trennung der Physik und Chemie, sowohl was Forschung und Arbeitsmethode wie auch den Unterricht anbelangt, die um so auffallender ist, als beide Wissenschaften ja doch das identische Ziel verfolgen, die komplizirten Erscheinungen der Aussenwelt auf möglichst einfache Vorgänge und Gesetze zurückzuführen. Dass aber eine Isolirung der beiden Wissenschaften gegen einander auf die Dauer nicht erspriesslich sein kann, scheint gerade gegenwärtig, wo die Physiker und Chemiker das Grenzgebiet zwischen ihren Wissenschaften in eifriger gemeinsamer Arbeit bebauen, allgemeiner Anerkennung sich zu erfreuen.

Da nun aber die Sätze der Wärmetheorie auf alle Erscheinungen der Aussenwelt anwendbar sind, so liegt die Frage nahe, ob nicht die verschiedenen Vorgänge in der Natur nach ihren thermodynamischen Eigenschaften einfach zu klassifiziren seien. In der That erkennen wir sofort bei der Betrachtung unserer Fundamentalformel (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

dass folgende Grenzfälle die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

1. $U = A$, die Aenderungen von Gesammt- und freier Energie sind gleich. Dann ist der Temperaturkoefficient von $A$ und demgemäss auch von $U$ gleich Null, d. h. die Temperatur beeinflusst den betreffenden Vorgang nicht, wenigstens nicht in seinen thermodynamischen Eigenschaften. Ist umgekehrt letztere Bedingung erfüllt, so ist $A = U$. Ein solches Verhalten zeigen alle Systeme, in denen nur Gravitations-, elektrische oder magnetische Kräfte wirken, wie denn auch das Verhalten solcher Systeme durch eine von der Temperatur unabhängige Kraftfunktion (Potential) dargestellt werden kann. Ferner sind bei den meisten chemischen Prozessen wenigstens annähernd $A$ und $U$ einander gleich (Näheres im Buch IV).

2. $U = 0$, demgemäss $A = T \frac{dA}{dT}$ oder $A$ der absoluten Temperatur proportional. Die Ausdehnung idealer Gase und die Vermischung verdünnter Lösungen zeigen dies Verhalten, das den Einfluss der Temperatur am einfachsten hervortreten lässt (Gasthermometer).

3. Der dritte Grenzfall $A = 0$ würde

$$U = -T \frac{dA}{dT}$$

liefern, d. h. es kann dieser Fall nur in einem singulären Temperaturpunkt eintreten. Wohl aber kann in einem grösseren Temperaturintervall $A$ klein im Vergleich zu $U$ sein. Da dann der prozentische Temperaturkoefficient von $A$ gross sein muss, so folgt in diesem Falle ein sehr bedeutender Einfluss der Temperatur (Beispiele sind Verdampfung, Schmelzung, Dissociation, kurz die eigentlich „physikochemischen" Vorgänge).

Fall 3 ist offenbar nicht so hervorragend einfach und rief auch keine so wichtigen Hypothesen ins Leben, wie Fall 1, der die Anziehungskräfte in die Wissenschaft einführte, und Fall 2, der für die Entwicklung der Molekulartheorie entscheidend war.

Der Fall $U = 0$ und $A = 0$ würde im thermodynamischen Sinne keine Veränderung bedeuten; da aber solche Veränderungen nicht nur thatsächlich existiren (Bewegung einer Masse senkrecht zur Erdschwere, Uebergang eines optischen Isomers in seinen optischen Antipoden u. dgl.), sondern sogar höchst wichtig sind, so erweist sich die Thermodynamik für eine Klassifizirung aller Naturvorgänge zu eng [1]), wenn sie auch offenbar hierfür wichtige Gesichtspunkte zu geben vermag.

**Eintheilungsprinzip.** Nachdem wir in diesen einleitenden Abschnitten uns mit einigen allgemeineren Gesichtspunkten bekannt gemacht haben, mögen schliesslich noch wenige Worte über die Eintheilung des auf den nachfolgenden Blättern zu behandelnden Stoffes vorausgeschickt werden. Es ist eine Gliederung in vier Bücher vorgenommen worden. In dem ersten werden wir uns mit den allgemeinen Eigenschaften der Stoffe beschäftigen, wobei wir uns fast ausschliesslich auf dem Boden experimentell allseitig sicher gestellter Thatsachen bewegen werden; die Energielehre wird sich hier als eine sehr nützliche Dienerin bewähren, indem sie uns nicht nur den Ueberblick über das Thatsachenmaterial erleichtert, sondern uns auch gleichzeitig häufig die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen erweitern und vertiefen hilft. Das zweite Buch ist wesentlich dem Ausbau der Molekularhypothese gewidmet und führt uns demgemäss bereits mehr als der erste, vorwiegend physikalische Theil in das Gebiet eigentlich chemischer Fragen hinein; speziell werden hier die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischem Verhalten zur Sprache kommen.

Betrachteten wir bis dahin die zu behandelnden Systeme vorwiegend bezüglich ihrer stofflichen und energetischen Eigenschaften,

---

[1]) Dies rührt natürlich daher, dass überhaupt die beiden Wärmesätze (z. B. schon deswegen, weil sie bei zeitlichen Phänomenen gänzlich versagen) zur Naturerklärung ungenügend sind, im Gegensatz zur Molekulartheorie, wo eine solche prinzipielle Einschränkung bisher wenigstens nicht bewiesen werden konnte.

so werden wir darauf unser Hauptaugenmerk auf die Veränderungen richten, welche sie durch das Wirken chemischer Kräfte erfahren, und auf die Bedingungen, unter welchen jene Kräfte im Gleichgewichte sich befinden. Die beiden letzten Bücher sind demgemäss der Verwandtschaftslehre gewidmet, und entsprechend der zwiefachen Natur der chemischen Umsetzungen, welche einerseits die materiellen, andrerseits die energetischen Eigenschaften verändern, werden wir im dritten Buche uns mit den Wandlungen der Materie, im vierten mit den Wandlungen der Energie beschäftigen.

---

# Erstes Buch.

# Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

---

## I. Kapitel.

## Der gasförmige Aggregatzustand.

**Allgemeine Eigenschaften der Gase.** Die im gasförmigen Aggregatzustande befindliche Materie besitzt die Fähigkeit, jeden dargebotenen Raum vollständig und, wenn nicht äussere Kräfte, wie z. B. die Schwere, einwirken, in allen Punkten mit gleicher Dichtigkeit zu erfüllen. Die Gastheilchen sind gegen einander leicht verschiebbar, und diese Kleinheit der inneren Reibung bringt es mit sich, dass man einer Gasmasse bei konstant gehaltenem Volum ohne merklichen Arbeitsaufwand jede beliebige Form ertheilen kann; das Gefäss allein, in welchem eine Gasmasse aufbewahrt ist, bedingt durch seine Form und seinen Inhalt die Gestalt und Dichte des eingeschlossenen Gases.

Wohl aber beansprucht eine Aenderung des Volumens und die damit nothwendig verbundene Aenderung der Dichtigkeit einen erheblichen Arbeitsaufwand. Da die Gase eben das Bestreben haben, einen möglichst grossen Raum einzunehmen, oder, mit anderen Worten, auf die Wände des umschliessenden Gefässes, welche sie verhindern, diesem Bestreben Folge zu leisten, einen Druck ausüben, so muss bei einer Verkleinerung ihres Volumens äussere Arbeit geleistet, und bei einer Vergrösserung desselben äussere Arbeit gewonnen werden.

In ihrem gegenseitigen Verhalten sind die Gase durch die Fähigkeit unbeschränkter gegenseitiger Durchdringbarkeit ausgezeichnet; man kann die stofflich verschiedensten Gase mit einander in allen Verhältnissen mischen, und es bedarf hierzu nicht nur keines Aufwandes äusserer Arbeit, sondern es ist dies vielmehr ein Vorgang, der „von selbst" vor sich geht und dementsprechend im Stande ist, bei richtiger Ausnützung äussere Arbeit zu leisten.

Charakteristisch ist ferner, wenigstens bei den Versuchsbedingungen, unter denen man mit den Gasen zu operiren pflegt, die geringe Dichtigkeit, mit welcher die Materie im gasförmigen Zustande den Raum er-

füllt; so wiegt 1 ccm atmosphärischer Luft unter Atmosphärendruck bei 0° nur das 0,001293fache eines Kubikcentimeters Wasser. Allein es ist dies kein wesentliches Merkmal des Gaszustandes, weil man (unter gewissen Bedingungen) ein Gas durch Erhöhung des äusseren Druckes bis auf jede beliebige Dichtigkeit bringen kann; wohl aber resultirt aus der grossen Dissipation der Materie, welche wir bei den nicht zu stark komprimirten Gasen antreffen, eine deutlich ausgesprochene Einfachheit der Gesetze, durch welche ihr physikalisches wie chemisches Verhalten geregelt wird, Gesetze übrigens, welche in der Entwicklung unserer Anschauungen von Materie und Energie wie auch für die Auffassung der chemischen Vorgänge von fundamentaler Bedeutung geworden sind. Da wir von den Gasgesetzen einen fortwährenden Gebrauch machen werden, so mögen dieselben in Folgendem, und zwar in einer für die späteren Anwendungen geeigneten Fassung, aufgezählt werden; in einem späteren Abschnitt wird dann auf die Veränderungen aufmerksam gemacht werden, welche diese Gesetze für die bis zu grosser Dichtigkeit komprimirten Gase erfahren.

**Die Gasgesetze.** 1. Druck $p$ und Volum $v$ eines Gases sind bei konstanter Temperatur einander umgekehrt proportional, d. h. $pv =$ konstant (Gesetz von Boyle-Mariotte). Bringen wir also in den Raum eines Liters succesive 1, 2, 3 ... $n$ Gramm Sauerstoff, so erhalten wir den ein-, zwei-, drei- ... $n$-fachen Druck; jedes Gramm Sauerstoff drückt also gerade so auf das umhüllende Gefäss, als ob es allein vorhanden wäre. Wir können dies Resultat auch so aussprechen: der Druck eines Gases ist seiner Konzentration proportional, konstante Temperatur vorausgesetzt.

2. In Folge einer bestimmten Temperatursteigerung wächst bei konstantem Volum der Druck (oder, was im Sinne des ersten Gesetzes damit identisch ist, bei konstantem Druck das Volum) einer Gasmasse um einen von der Natur des Gases und von der Anfangstemperatur unabhängigen Betrag, und zwar beträgt die einer Temperatursteigerung von 1° C. entsprechende Druckzunahme $\frac{1}{273}$ [= 0,003663] desjenigen Druckes, welchen das Gas bei 0° im gleichen Volum ausüben würde. Bei der Temperatur $t$ ist demgemäss, wenn $p_0$ und $v_0$ Druck und Volum bei 0° bezeichnen,

$$P = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = p_0 (1 + 0,003663\, t)$$

der Druck, welchen das Gas bei konstant gehaltenem Volum $v_0$ ausüben würde, und

$$V = v_0 (1 + 0,003663\, t)$$

das Volum, welches das Gas bei konstant gehaltenem Druck $p_0$ einnehmen würde (Gesetz von Gay-Lussac).

Aendert sich während der Erwärmung gleichzeitig Druck und Volum, beträgt etwa Druck und Volum bei $t^0$ $p$ und $v$, so ist nach 1

$$p = P\frac{v_0}{v} \text{ und } v = V\frac{p_0}{p};$$

eliminiren wir mittels einer dieser Gleichungen $P$ und $V$ in den beiden oben stehenden, so wird übereinstimmend

$$pv = p_0 v_0 (1 + 0{,}003663\, t),$$

und wenn wir anstatt von $0^0$ die Temperatur von $-273^0$ zählen, so erhalten wir

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

worin $T = 273 + t$ und sein Faktor eine für eine gegebene Gasmenge konstante Grösse ist.

3. Gehen verschiedene Gase eine chemische Verbindung ein, so treten gleiche oder in einfachem rationalen Zahlenverhältnisse stehende Volumina der einzelnen Gase (gemessen natürlich unter vergleichbaren Bedingungen) in Reaktion, und das Volum der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnisse zu dem ihrer Komponenten (Gesetz von Gay-Lussac).

4. Der von einem Gasgemische auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausgeübte Druck ist ebenso gross wie die Summe der Drucke, welche die einzelnen Gase ausübten, wenn sie allein das Gefäss erfüllten (Dalton's Gesetz).

Die obigen Gesetze sind der Ausdruck unmittelbarer Erfahrung; was ihre allgemeine Gültigkeit anlangt, so ist zunächst darauf hinzuweisen, dass sie nicht absolut streng sind, sondern, wenn auch meistens sehr kleine, Abweichungen erleiden, die um so beträchtlicher werden, je grösser der Druck und je niedriger die Temperatur ist; andrerseits sind sie nicht frei von groben Ausnahmen, indem es Gase giebt (z. B. Stickstoffdioxyd, Joddampf bei hoher Temperatur etc.), welche sich keineswegs dem äusseren Drucke proportional komprimiren lassen und nicht entfernt der absoluten Temperatur proportional sich ausdehnen; allein in diesen Fällen hat es sich nachweisen lassen, wie wir es bei Besprechung der Dissociationsgesetze erkennen werden, dass mit der Volum- oder Temperaturänderung eine chemische Umsetzung verbunden ist, und dass, wenn man den Einfluss dieser in Rechnung setzt, die Gasgesetze (wenigstens bis auf jene Abweichungen kleineren Betrages) ihre Gültigkeit bewahren.

**Hypothese von Avogadro.** Zur Erklärung der Thatsache, dass die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 eine Hypothese auf, die nach vielen Anfechtungen schliesslich zu einem wichtigen Fundamente der Molekularphysik, sowie der gesammten chemischen Forschung geworden ist. Nach dieser Hypothese enthalten sämmtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des

Druckes in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle. Es verhalten sich also die unter gleichen äusseren Bedingungen gemessenen Dichten der Gase wie ihre Molekulargewichte.

Beweisen lässt sich diese Hypothese natürlich ebenso wenig, wie die Molekularhypothese überhaupt, aber sie erscheint von vornherein sehr plausibel, weil sie uns die Gültigkeit des dritten Gasgesetzes in einfachster Weise erklärt. Die zahlreichen Erfolge ferner, welche bei ihrer konsequenten Anwendung erzielt worden sind, bedeuten ebenso viele zu ihren Gunsten sprechende Zeugen; das durch Forschungen rein chemischen Charakters erschlossene Molekulargewicht zeigte sich häufig in überraschender Uebereinstimmung mit dem aus der Dampfdichte der Gase berechneten. Auf einem ganz unabhängigen Wege führt, wie weiter unten auseinander gesetzt werden wird, die kinetische Theorie der Gase zu der gleichen Annahme. Die Nützlichkeit der Hypothese wird ferner dadurch in ein helles Licht gerückt, dass sie sich, wie in der Theorie der Lösungen gezeigt werden wird, auch auf in verdünnter Lösung befindliche Stoffe übertragen lässt und sich hier von früher ungeahnter Anwendbarkeit erwiesen hat. Schliesslich spricht überzeugend zu Gunsten der Hypothese der Umstand, dass sie auch dort erfolgreich hat durchgeführt werden können, wo anfänglich höchst bedenkliche Ausnahmen vorzuliegen schienen, nämlich bei den abnormen Dampfdichten, wie bei Besprechung der Dissociationserscheinungen von Gasen (Buch II Kap. 6) auseinander gesetzt werden wird.

Mit Hülfe von Avogadro's Regel lassen sich die Gasgesetze[1]) in folgender Form zusammenfassen. Ziehen wir von den verschiedenen Gasen eine g-Molekel in Betracht (d. h. das Molekulargewicht, ausgedrückt in g, also z. B. 2 g $H_2$, 32 g $O_2$, 18 g $H_2O$ u. s. w.), so besteht, wie für jede Gasmenge, zwischen $p$, $v$ und der von $-273^0$ an gezählten Temperatur $T$ die einfache Beziehung:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T = R\,T;$$

hierin hängt aber der Faktor $R$ nur von den gewählten Maasseinheiten ab, er ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Gases.

Nach Messungen über die Dichte der verschiedensten Gase würde der Druck, welchen eine g-Molekel oder ein **Mol**, wie man neuerdings passend abkürzend sagt, eines Gases bei $0^0$ auf die Wände des Gefässes ausübt, 22,42 Atmosphären betragen, d. h. einem Drucke von $22{,}42 \times 760$ mm Quecksilber von $0^0$, gemessen auf dem Meeresniveau an Orten mittlerer Breite, entsprechen, wenn der dem Gas dargebotene Raum einen Liter beträgt. Zählen wir also, wie üblich, den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern, so wird

$$pv = \frac{22{,}42\ T}{273} = 0{,}0821\ T.$$

[1]) Horstmann, Berl. Ber. **14.** 1243 (1881).

Der Zahlenfaktor, welcher in obiger, ungemein häufig bei Rechnungen der verschiedensten Art zu verwendenden Gleichung vorkommt, ist mit einiger, wenn auch für die meisten Zwecke als unbedeutend anzusehender Unsicherheit behaftet. Dieselbe findet weniger ihren Grund in den Messungen, mittels derer die Berechnung des Zahlenfaktors erfolgt ist, als darin, dass die verschiedenen Gase den Gesetzen, welche zur Aufstellung obiger Formel führten, nicht streng gehorchen, wenigstens nicht bei den Drucken, auf welche sich die Messungen erstrecken. Man gelangt also zu einem verschiedenen Werthe für $R$, je nachdem man vom Sauerstoff, vom Wasserstoff u. s. w. ausgeht, und wiederum zu einem anderen Werthe von $R$, wenn man anstatt der bei 0° die bei einer anderen Temperatur gewonnenen Resultate zu Grunde legt; doch zählen die Schwankungen des Zahlenfaktors, wenn man die Zahlenwerthe Messungen entnimmt, welche mit sich normal verhaltenden Gasen gewonnen sind, nur nach kleinen Bruchtheilen eines Prozentes.

Zur Berechnung der Gaskonstanten dienen folgende Beobachtungen. Nach den Messungen von Regnault, Jolly, Leduc und Rayleigh sind die Dichten folgender Gase, gemessen bei 0° und 760 mm unter 45° Breite auf Meeresniveau [1]):

| Gas | $M$ | Dichte | $p_0$ |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 2,016 | 0,00008988 | 22,42 |
| Sauerstoff . . . . . . | 32,00 | 0,0014291 | 22,39 |
| Stickstoff . . . . . . | 28,08 | 0,0012507 | 22,45 |
| Stickstoffoxyd . . . . | 30,041 | 0,00134265 | 22,45 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 28,003 | 0,0012507 | 22,39 |
| Stickstoffoxydul . . . . | 44,082 | 0,0019706 | 22,37 |
| Grubengas . . . . . . | 16,035 | 0,00071464 | 22,44 |
| Ammoniak . . . . . | 17,065 | 0,0007621 | 22,39 |

Natürlich sind nur solche Gase zur Berechnung von $R$ brauchbar, welche den Gasgesetzen exakt gehorchen, insbesondere den normalen thermischen Ausdehnungskoefficienten besitzen.

Dividiren wir das Tausendfache der Dichte, d. h. die in einem Liter enthaltene Gasmenge, in das oben verzeichnete, mit den Zahlen der Tabelle S. 36 berechnete Molekulargewicht $M$, so finden wir die unter $p_0$ verzeichneten Werthe, d. h. den Druck einer g-Molekel bei 0°, ausgedrückt in Atmosphären. Da unter 45° Breite die Erdbeschleunigung 980,6 beträgt, so ist die hier angenommene Einheit des Druckes, die Dichte des Quecksilbers bei 0° 13,596 gesetzt,

$$760 \cdot 980{,}6 \cdot 13{,}596 = 10\,132\,500 \text{ absolute Einheiten.}$$

Die Dichten der ersten drei Gase sind von einer Anzahl Beobachter [2]) (Regnault, Jolly, Leduc, Rayleigh, Morley u. A.) in ausgezeichneter Uebereinstimmung gefunden worden, die übrigen rühren von Regnault her. Das Mittel der ersten drei Werthe von $p_0$ ist 22,42, dasjenige der übrigen 22,41; wir nehmen an **22,42.**

---

[1]) Wegen der diesbezüglichen Korrektionen vgl. z. B. Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., S. 115, Tab. 59.

[2]) Vgl. darüber Lord Rayleigh, Chem. News **67.** 183. 198. 211 (1893).

Die Dichte des atmosphärischen, d. h. mit Argon verunreinigten Stickstoffs beträgt 0,0012571, woraus sich berechnen würde $p_0 = 22{,}34$. Bei mehr Zuvertrauen in die Exaktheit der Gasgesetze hätte man wohl aus der grossen Abweichung dieses Werthes von dem Mittelwerth auf eine Verunreinigung des atmosphärischen Stickstoffs schliessen und so mit Hülfe der Gasgesetze zur Entdeckung des Argons gelangen können.

Stehen $n$ g-Moleküle verschiedener Gase unter dem Druck $P$ und erfüllen sie bei der Temperatur $T$ das Volumen $V$, so hat man natürlich im Sinne des Dalton'schen Gesetzes

$$PV = nRT.$$

Die Zählung der Temperatur von $-273^0$ an nennt man die absolute Temperaturzählung und $T$ die absolute Temperatur. Nimmt man die Gültigkeit der Gasgleichung auch bis zu sehr kleinen Werthen von $T$ an (ob dies statthaft ist oder nicht, bleibt übrigens für die praktischen Anwendungen der Gasgleichung irrelevant), so gelangt man zu dem Resultate, dass ein bis zu $-273^0$ C. abgekühltes Gas auf die Wände des Gefässes keinen Druck mehr ausübt; man nennt diesen Punkt den „absoluten Nullpunkt".

Durch die mechanische Wärmetheorie ist obige Formel mit einer Anzahl der verschiedensten Vorgänge verknüpft, weil man sich der Gasgesetze bediente, um die Verwandlungsfähigkeit der Wärme in äussere Arbeit zu ermitteln (S. 21); in allen thermodynamisch gewonnenen Formeln, in welchen die „absolute Temperatur" fast immer eine wichtige Rolle spielt, ist demgemäss implicite die Gasgleichung enthalten. Kaum ein empirisches Naturgesetz ist bis jetzt zu ähnlicher Verwendbarkeit gelangt, wie das durch die Gasgleichung ausgedrückte.

**Energieinhalt eines Gases.** Wenn man zwischen zwei Gefässen, welche ein gleiches Gas, aber von verschiedenem Druck, enthalten, eine Verbindung herstellt, so dass eine blosse Ausgleichung des Druckes, also keine Leistung äusserer Arbeit, stattfindet, so wird bei diesem Vorgange Wärme weder entwickelt noch absorbirt (Gay-Lussac, Joule, Thomson); das gleiche Resultat erhält man, wenn das eine Gefäss leergepumpt ist.

In der Sprache der Thermodynamik drückt man dies Resultat am einfachsten so aus: der Energieinhalt eines Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

Lässt man zwei Gefässe, die zwei verschiedene Gase enthalten, mit einander kommuniziren, so beginnen die beiden Gase in einander zu diffundiren, und der schliessliche Zustand besteht in einem völligen Ausgleich des Unterschiedes der Zusammensetzung. Auch bei diesem Vorgange, also der Vermischung zweier Gase, beobachtet man keine Entwicklung oder Absorption von Wärme, vorausgesetzt natürlich, dass keine chemische Einwirkung stattfindet; der Energieinhalt eines Gasgemisches ist somit gleich der Summe der Energieinhalte der Bestandtheile.

Diese Sätze sind für die Thermodynamik der Gase von funda-

mentaler Wichtigkeit; ihre Gültigkeit charakterisirt nebst den oben besprochenen Gesetzen die idealen Gase, und gleich letzteren werden sie um so ungenauer, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck der untersuchten Gase ist.

**Spezifische Wärme der Gase.** Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Wärmemenge, welche man einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases zuführen muss, um seine Temperatur um 1° zu steigern, verschieden ist, je nachdem man die Erwärmung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum vor sich gehen lässt; im ersteren Falle wächst in Folge der Temperatursteigerung nach den Gasgesetzen (S. 41) das Volum, im letzteren der Druck der Gasmasse um $\frac{1}{273}$ des Betrages, welchen jene Grössen bei 0° besitzen.

Man hat demgemäss zu unterscheiden zwischen der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Druck und derjenigen bei konstantem Volum. Was die experimentelle Bestimmung anlangt, so ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck am einfachsten nach einem der gewöhnlichen Mischungsmethode nachgebildeten Verfahren zu messen, das darin besteht, dass man erwärmte Gase durch ein vom Wasser eines Kalorimeters umspültes Schlangenrohr leitet und so die Wärmemenge bestimmt, welche sie bei der Abkühlung abgeben; nach dieser Methode arbeiteten zuerst Delaroche und Bérard (1811), sodann in grösserem Umfange Regnault (1853) und in neuerer Zeit (1876) E. Wiedemann, welcher besonders den Einfluss der Temperatur auf die spezifische Wärme der Gase ins Auge fasste; ganz neuerdings hat Lussana[1]) eingehend den Einfluss des Drucks untersucht.

Zur direkten Messung der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Volum muss man dasselbe in ein Gefäss einschliessen, auf eine gemessene Temperatur erwärmen und sodann durch Eintauchen in ein Kalorimeter abkühlen; der Versuch einer genauen Bestimmung scheitert leicht an dem Umstande, dass von der Wärmekapazität des Systems die des Gefässes selber abgezogen werden muss, um die der eingeschlossenen Gasmasse zu erhalten, und dass die des Gefässes viel grösser als letztere ist[2]). Mit Hülfe der Thermodynamik werden wir jedoch alsbald einerseits eine einfache Formel ableiten, welche die spezifische Wärme bei konstantem Volum aus derjenigen bei konstantem Druck berechnen lässt, und andrerseits zu experimentellen Methoden geführt werden, welche das Verhältniss beider spezifischen Wärmen bestimmen lehren.

Anstatt mit der spezifischen Wärme selber (Wärmekapazität eines Gramms), werden wir gewöhnlich lieber mit der Wärmekapazität eines

---

[1]) Lussana, Nuov. Cim. (3) **36.** 5. 70. 130 (1894).

[2]) Doch zeigte Joly (Proc. Roy. Soc. London **55.** 390, 1894), dass für nicht zu verdünnte Gase diese Schwierigkeit überwunden werden kann.

Mols, der sogenannten Molekularwärme, rechnen; bedeuten $c_p$ und $c_v$ die spezifischen Wärmen eines Gases vom Molekulargewicht $M$ bei konstantem Druck und konstantem Volum, so sind die beiden entsprechenden Molekularwärmen

$$C_p = Mc_p \text{ und } C_v = Mc_v ;$$

zwischen beiden besteht die Beziehung

$$C_p - C_v = 1{,}99 \text{ cal.}$$

wie weiter unten gezeigt werden wird.

**Spezifische Wärme der Gase bei sehr hoher Temperatur.** Es ist neuerdings einer Anzahl französischer Forscher gelungen, die spezifische Wärme von Gasen bei sehr hohen Temperaturen mit verhältnissmässig beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen. Mallard und Le Chatelier[1]) brachten ein explosives Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung in einem verschlossenen eisernen Cylinder zur Explosion und bestimmten den Maximaldruck, der sich hierbei entwickelte; letztere Messung geschah anfänglich mit einem Bourdonschen Manometer, dessen Angaben mittels einer Nadel auf eine gleichmässig rotirende Walze übertragen wurden; später wurde von den gleichen Forschern das von Sarreau und Vieille[2]) konstruirte Zerquetschungsmanometer benutzt, bei welchem der Druck aus der permanenten Deformation gemessen wird, welche ein kleiner massiver Kupfercylinder erfährt, der sich zwischen einem Ambos und einem Kolben befindet, auf den der zu bestimmende Druck wirkt; auch hier wird mittels einer Nadel und eines rotirenden Cylinders der zeitliche Verlauf der Druckentwicklung bestimmt. Aus dem so gemessenen Maximaldruck der Explosion kann man die maximale Temperatur berechnen und, da die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge aus den thermochemischen Daten bekannt ist, so ergiebt sich gleichzeitig die Wärmekapazität des Gasgemisches. Wegen der an die Wände des Explosionsgefässes abgegebenen Wärmemenge, die übrigens wegen des schnellen Verlaufes des Vorganges unbeträchtlich ist, wird eine Korrektion angebracht, deren Betrag entweder aus der durch die Abnahme des Druckes nach der Explosion bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet, oder aber durch Anwendung von verschieden grossen Recipienten auch ziemlich sicher experimentell bestimmt werden kann.

Aus der Thatsache, dass der Maximaldruck eines explodirenden Gasgemisches (z. B. Knallgas) durch Beimengung gleicher Volume Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd eine gleiche Verminderung erfährt, ergiebt sich, dass diese Gase auch bei den Maximaltemperaturen der Explosion, also bis zu 2700° gleiche Molekularwärme besitzen. Voraussetzung ist, dass diese Gase auch bis

[1]) C. r. **93.** 962. 1014. 1076 (1881).
[2]) C. r. **95.** 26 (1882).

zu diesen Temperaturen einen gleichen Ausdehnungskoefficienten besitzen, woran übrigens nach den Messungen von V. Meyer und Langer[1]) kaum gezweifelt werden kann.

Diese Resultate sind von Vieille[2]), sowie von Berthelot und Vieille[3]) durchaus bestätigt und in mehreren Punkten erweitert worden. Nachdem festgestellt war, dass Stickstoff und Kohlenoxyd gleiche Molekularwärme besitzen, konnte durch Verpuffung eines Gemenges von Cyan und Sauerstoff, welche zur Bildung von Kohlenoxyd und Stickstoff führt,

$$C_2N_2 + O_2 = N_2 + 2\,CO,$$

aus der Wärmeentwicklung dieser Reaktion und der beobachteten Maximaltemperatur die spezifische Wärme von Stickstoff und Kohlenoxyd bestimmt werden; aus weiteren Versuchen, die mit Anwendung eines Ueberschusses von Stickstoff angestellt wurden, konnte schliesslich für die Molekularwärme von $N_2$, $H_2$, $O_2$ und CO bei konstantem Volumen die Formel

$$4{,}76 + 0{,}00244\,t$$

aufgestellt werden, die bis 4500° als gültig angesehen werden kann. Für letztere Temperatur liefert diese Formel 15,7; es steigt somit die Molekularwärme der permanenten Gase mit der Temperatur nicht unbeträchtlich an.

Aus Beobachtungen über den Maximaldruck bei der Explosion von Wasserstoff- und Kohlenoxydknallgas bei Gegenwart wechselnder Mengen von Stickstoff berechnen Berthelot und Vieille für die Molekularwärme des Wasserdampfes

$$16{,}2 + 0{,}0038\,(t - 2000),$$

und für diejenige der Kohlensäure

$$19{,}1 + 0{,}0030\,(t - 2000).$$

Beide Formeln beziehen sich auf die Molekularwärme bei konstantem Volum.

Später haben Mallard und Le Chatelier[4]) den von Sarreau und Vieille bei der Explosion verschiedener Sprengstoffe beobachteten Maximaldruck in ganz entsprechender Weise zur Berechnung der spezifischen Wärme der Gase verwerthet und auch hier das unzweifelhafte Resultat erhalten, dass die Molekularwärme der permanenten Gase bei hohen Temperaturen stark zunimmt. Für die mittlere Molekularwärme bei konstantem Volum zwischen 0 und $t$ finden sie

| | |
|---|---|
| Kohlensäure . . . | $6{,}50 + 0{,}00387\,t$ |
| Wasserdampf . . . | $5{,}78 + 0{,}00287\,t$ |
| Permanente Gase . | $4{,}76 + 0{,}00122\,t$. |

---

[1]) Pyrochem. Unterss. Braunschweig 1885.

[2]) C. r. **96.** 1358 (1883).

[3]) C. r. **98.** 545. 601. 770. 852 (1884).

[4]) Wied. Beibl. **14.** 364 (1890).

**Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von der Temperatur.** Schon oben wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass mit abnehmender Temperatur die spezifische Wärme der Gase stets abnimmt[1]; wie Le Chatelier[2] bemerkte, zeigt diese Abnahme die Tendenz, die spezifischen Wärmen der verschiedensten Gase einander um so mehr zu nähern, je niedriger die Temperatur sinkt, und zwar scheint beim absoluten Nullpunkt der Werth der Molekularwärme bei konstantem Druck gegen 6,5 zu konvergiren. Die bisherigen Beobachtungen lassen sich nämlich durch die Formel

$$C_p = 6{,}5 + a\,T$$

darstellen, worin $T$ die absolute Temperatur und $a$ einen Koefficienten bedeutet, der um so grösser ist, je zusammengesetzter das Molekül ist.

Für $a$ berechnen sich folgende Werte:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2, N_2, O_2, CO$ ca. | 0,0010 | $C_2H_5Br$ . . . | 0,0324 |
| $NH_3$ . . . | 0,0071 | $C_3H_6O$ . . . . | 0,0403 |
| $CO_2$ . . . | 0,0084 | $C_6H_6$ . . . . | 0,0510 |
| $N_2O$ . . . | 0,0089 | $CH_3COOC_2H_5$ . | 0,0674 |
| $C_2H_4$ . . . | 0,0137 | $(C_2H_5)_2O$ . . . | 0,0738 |
| $CHCl_3$ . . . | 0,0305 | | |

Berechnet man mit Hülfe obiger Formel z. B. die von E. Wiedemann zwischen 20—200 gemessenen mittleren spezifischen Wärmen, so findet man gute Uebereinstimmung; auch die von Le Chatelier bei sehr hohen Temperaturen gefundenen Werthe (s. o.) stimmen damit überein, indem sich daraus bei $-273^0$ für die wahren Molekularwärmen bei konstantem Druck berechnen:

| | |
|---|---|
| $CO_2$ . . . . . . | 6,39 |
| $H_2O$ . . . . . . | 6,22 |
| $H_2, N_2, O_2, CO$ . . | 6,10 |

also annähernd gleich und von 6,5 nicht allzu sehr verschieden.

**Thermodynamik der Gase; erster Hauptsatz.** Nachdem wir in den vorangehenden Abschnitten uns mit den wichtigsten Erfahrungsthatsachen bekannt gemacht haben, zu deren Kenntniss das experimentelle Studium des Verhaltens der Gase geführt hat, wollen wir sie nunmehr vom Standpunkte der Thermodynamik betrachten, was zu ihrer Erweiterung und Vertiefung führen wird. Es sei auch hier betont, dass die gewonnenen Resultate an Sicherheit nicht hinter den Erfahrungsthatsachen zurückstehen, auf denen die Betrachtungen fussen.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie (S. 7) verlangt, dass die Aenderung der Gesammtenergie, welche ein System durch einen

[1] Die scheinbare Ausnahme, welche Essigsäuredampf und Stickstoffdioxyd in einem gewissen Temperaturintervall zeigen, wird später auf eine Dissociationserscheinung zurückgeführt werden.

[2] Zeitschr. f. physik. Chem. 1. 456 (1887).

beliebigen Vorgang erfährt, von dem Wege unabhängig ist, auf welchem es von dem einen in den anderen Zustand übergeht; betrachten wir also ein Mol eines beliebigen Gases, eingeschlossen in ein Gefäss vom Volum $v$, welches mit einem zweiten Gefäss vom Volum $v'$ zur Kommunikation gebracht werden kann, und denken wir uns, dass dies System auf folgenden beiden Wegen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand übergeht. Einmal werde das Mol, das anfänglich das Volum $v$ einnimmt, um $1^0$ erwärmt und hierauf die Kommunikation zwischen den beiden Gefässen hergestellt; ein zweites Mal werde zuerst die Kommunikation hergestellt und hierauf das Mol, das also nunmehr das Volum $v + v'$ einnimmt, um $1^0$ erwärmt. In beiden Fällen ist das Ueberströmen des Gases aus dem gaserfüllten zum leeren Ballon mit keiner Energieänderung — weder Leistung äusserer Arbeit noch Wärmeentwicklung — verknüpft, weil der Energieinhalt eines Gases vom Volumen unabhängig ist (S. 45), und in beiden Fällen besteht also die Energieänderung lediglich in der Wärme, die wir hinzuführen mussten, um die Temperatur des Gases um $1^0$ zu steigern. Diese Wärmemenge ist nun aber in beiden Fällen der Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen gleich und der Unterschied ist nur der, dass das eine Mal das Mol bei der Erwärmung das Volumen $v$, das zweite Mal das Volum $v + v'$ einnimmt. Beide Wärmemengen müssen einander gleich sein, d. h. die Molekularwärme (und natürlich auch die spezifische Wärme) eines idealen Gases bei konstantem Volum ist unabhängig von dem Volum, bei dem wir die Erwärmung vornehmen.

Wenn ein Mol eines idealen Gases vom Volum $v$ auf das Volum $v + v'$ dadurch gebracht wird, dass ein Ballon vom Volumen $v$, der das Gas enthält, mit einem leergepumpten Ballon vom Volum $v'$ in Verbindung gesetzt wird, so findet zwar keine Aenderung der Gesammtenergie statt, wohl aber, wie bei jedem von selbst verlaufenden Vorgang, eine Abnahme der freien Energie, und er kann daher zur Leistung äusserer Arbeit verwendet werden. Es handelt sich nur darum, einen Mechanismus ausfindig zu machen, mittelst dessen man die maximale Arbeit gewinnen kann, was ja für die Anwendung des zweiten Wärmesatzes nothwendig ist.

Ein solcher Mechanismus bietet sich in diesem Falle sehr einfach dar; ein Cylinder, der auf der einen Seite durch eine feste Wand, auf der anderen durch einen luftdicht verschiebbaren Stempel verschlossen ist, genügt unseren Anforderungen. Wenn wir den Stempel heben, so leistet das eingeschlossene Gas Arbeit, weil es auf den Stempel von innen drückt; senken wir ihn, so müssen wir den Gasdruck überwinden. Wenn der Cylinder nur genügende Ausdehnung besitzt, so können wir die eingeschlossene Gasmasse auf jedes beliebige Volum bringen, und dass wir die maximale Arbeit, die bei ihrer Ausdehnung zu gewinnen ist, auch thatsächlich mittelst dieser Vorrichtung erhalten, erkennen wir eben daraus, dass wir bei einer Kompression die gleiche Arbeit aufwenden müssen, welche wir bei der entsprechen-

den Dilatation erhalten, dass also der beschriebene Mechanismus ein „umkehrbarer“ ist.

Wenn ein Gas ohne Leistung äusserer Arbeit sich ausdehnt, so beobachtet man keinen thermischen Effekt; benutzt man aber, z. B. mittelst der soeben beschriebenen Vorrichtung, die Expansivkraft eines Gases zur Leistung äusserer Arbeit, so muss das Gas die äquivalente Menge Energie verlieren; komprimirt man umgekehrt ein Gas, so muss es um die der Kompressionsarbeit äquivalente Menge Energie zunehmen. Somit finden wir durch Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die idealen Gase das Resultat, dass bei Dilatation eines Gases unter Leistung äusserer Arbeit der äquivalente Betrag von Wärme absorbirt, bei Kompression durch Aufwendung äusserer Arbeit hingegen entwickelt wird.

Wir wollen nunmehr ein Mol eines Gases, eingeschlossen in dem oben beschriebenen Cylinder, durch Zufuhr von Wärme um 1° uns erwärmt denken; im allgemeinen wird mit der Temperatur sowohl der vom Gase ausgeübte Druck wie auch das vom Gase eingenommene Volumen variiren; je nach Art der Aenderung dieser Grössen wird nun auch die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge sich ändern, wie sowohl die Erfahrung als eine Ueberlegung von den durch das Gesetz der Erhaltung der Energie gelieferten Gesichtspunkten aus beweist. Am einfachsten der Betrachtung zugänglich sind aber folgende beide Grenzfälle: 1. Wir führen dem Mol diejenige Wärmemenge $C_p$ zu, welche seine Temperatur um 1° erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben der Druck konstant bleibt. 2. Wir führen dem Mol eines Gases diejenige Wärmemenge $C_v$ zu, welche ihre Temperatur um 1° erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, dass während derselben das Volum konstant bleibt. Diese Wärmemengen $C_p$ und $C_v$ nennt man, wie schon bemerkt, die Molekularwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum; durch Division mit dem Molekulargewicht des betreffenden Gases erhält man die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum.

Um die Beziehung zwischen diesen beiden spezifischen Wärmen zu erhalten, erwärmen wir einerseits das Mol, dessen Volum $v$ betragen möge, bei konstantem Druck um 1°; hierzu bedarf es der Zufuhr von $C_p$ cal. Da das Gas während der Erwärmung sich ausdehnt und zwar den konstant auf ihm lastenden Druck $p$ überwindet, so wird gleichzeitig eine äussere Arbeit geliestet, die durch das Produkt von Druck und Volumzunahme gegeben ist und, da ersterer $p$, letztere $\frac{v}{T}$ beträgt, sich zu $\frac{pv}{T}$ berechnet. Erwärmen wir hingegen das Gas bei konstantem Volum, so findet keine Leistung äusserer Arbeit statt und es bedarf allein der Zufuhr von $C_v$ cal. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss nun

$$C_p - \frac{pv}{T} = C_v\,,$$

oder wenn wir die Gasgleichung (S. 43)

$$pv = RT$$

damit kombiniren,

$$C_p - R = C_v$$

sein. Die Molekularwärmen drückt man in cal. aus, also müssen wir auch die Grösse $R$ in diesem Maasse zählen.

Nun war, wenn wir $p$ in Atmosphären, $v$ in Litern ausdrücken,

$$pv = 0{,}0821\ T, \text{ somit } R = 0{,}0821\ \frac{\text{Literatmosphären}}{\text{Celsiusgrad}};$$

die linke Seite der Gleichung, welche ein Produkt von Druck und Volumen darstellt, ist eine Energiegrösse, die wir bei Benutzung des obigen Maasssystems in Literatmosphären (S. 13) zählen; um den Uebergang zur cal. zu machen, erinnern wir uns, dass

$$1 \text{ Literatmosphäre} = 24{,}25 \text{ cal.}$$

war, und es wird

$$pv = 0{,}0821 \times 24{,}25\ T = 1{,}991\ T$$

und somit

$$R = 1{,}991\ \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}.$$

Die Differenz der beiden Molekularwärmen beträgt daher

$$C_p - C_v = 1{,}991\ \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}$$

und es wird die Differenz der spezifischen Wärmen

$$c_p - c_v = \frac{1{,}991}{M}$$

Da man bei der Umrechnung von Literatmosphären auf die Wärmeeinheit der Kenntniss des mechanischen Wärmeäquivalents bedarf, so kann man umgekehrt aus dem Unterschiede der beiden spezifischen Wärmen eines Gases das Wärmeäquivalent ermitteln; dies war bekanntlich der Weg, den J. R. Mayer 1842 einschlug.

Die Beziehung zwischen $C_p$ und $C_v$ erhalten wir auch durch die Anwendung der S. 10 abgeleiteten Gleichung

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{\partial v}{\partial T},$$

wenn wir sie auf ein Mol eines idealen Gases anwenden und beachten, dass hier

$$\frac{\partial U}{\partial v} = o, \quad v = \frac{RT}{p}, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$$

zu setzen ist, woraus in der That folgt

$$C_p - C_v = R.$$

**Verhältniss der spezifischen Wärmen eines Gases.** Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die idealen Gase hat ferner zu zwei sehr wichtigen experimentellen Methoden geführt, die eine verhältnissmässig genaue Bestimmung des Quotienten

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

ıen.

Methode von Clément und Desormes. In einem grossen ›efindet sich das zu untersuchende Gas eingeschlossen unter cke $P_1$, welchen man passend ein wenig grösser als den Atmoruck $P$ wählt. Man öffnet für einen Augenblick den Ballon, der Druck im Innern des Gefässes auf den Atmosphärendruck ıd verschliesst denselben wieder möglichst schnell. In Folge tation des Gases hat sich dasselbe abgekühlt; es wird also en Wärme einströmen und der Druck im Innern des Ballons : dessen über den Atmosphärendruck steigen, etwa auf den $P_2$.

r leiten die Formel für den Fall ab, dass $P_1$ und demgemäss ıehr $P_2$ von $P$ sehr wenig verschieden sind, so dass, wenn wir

$$P_1 = P + p_1$$
$$P_2 = P + p_2$$

$p_1$ und $p_2$ im Vergleich zu $P$ sehr kleine Grössen sind, eine tzung, welche bei der praktischen Ausführung des Versuchs werden muss.

ɜnn $V$ das Volumen des Ballons bedeutet, so ist bei der Oeffıselben eine unter dem Atmosphärendruck $P$ das Volum $V \times$

erfüllende Quantität des Gases entwichen, welche demgemäss

en Atmosphärendruck die Arbeit $V\ (p_1 - p_2)$ geleistet hat. ırbeitsgrösse entsprach die Abkühlung des Gases in Folge der ıung; unter der Annahme, dass die im Moment des Ausströmens ɜ von aussen zugeführte Wärmemenge verschwindend sei oder, sagt, die Dilatation „adiabatisch" erfolgt, berechnet sich die ng $t$, um welche das Gas unter die Versuchstemperatur $T$ ıank, aus der Beziehung:

$$\frac{t}{T} = \frac{p_2}{P},$$

der wieder erfolgten Erwärmung von $T - t$ auf $T$, welche liessung des Ballons durch die von aussen einströmende Wärme bracht wurde, der Druck des Gases von $P$ auf $P + p_2$ stieg. ·wärmung geschah bei konstant erhaltenem Volumen; da im $= \frac{PV}{RT}$ g-Molekeln (S. 45) enthalten waren, so entsprach sie hr von

$$t\,\frac{PV}{RT}\,C_v = \frac{p_2 V}{R}\,C_v \text{ cal.}$$

s der oben berechneten, vom Gase geleisteten Arbeit gleich ın wir letztere ebenfalls in kalorischem Maasse messen:

$$p_1 - p_2 = \frac{p_2}{R}\,C_v\,.$$

Diese Gleichung kann zur experimentellen Bestimmung von $C_v$ dienen; multipliziren wir sie mit der früher (S. 52) abgeleiteten

$$C_p - C_v = R,$$

so wird

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

In Folge des unvermeidlichen Umstandes, dass bereits während des Ausströmens das sich abkühlende Gas den Gefässwänden Wärme entzieht, wird die Abkühlung $t$ und demgemäss auch der für $p_2$ gefundene Werth, also auch $k$ selber zu klein ausfallen; man drückt jedoch die Fehlerquelle auf ein Minimum herab, wenn man mit möglichst grossen Ballons und möglichst kleinen Druckdifferenzen operirt.

Auf diesem resp. einem nur wenig modifizirten Wege ist von Röntgen (1870) für trockene Luft $k = 1{,}4053$, von Lummer und Pringsheim (1894) $k = 1{,}4015$, von Maneuvrier und Fournier (1896) $k = 1{,}395$ gefunden worden.

2. Bestimmung mit Hülfe der Schallgeschwindigkeit (Dulong; Kundt). Nach einer von Laplace zuerst abgeleiteten Formel ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles $u$ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$u = \sqrt{\frac{p}{d}\, k},$$

worin $d$ die Dichte des betreffenden Gases bedeutet. Das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit zweier Gase $u_1$ und $u_2$, mit den Dichten $d_1$ und $d_2$, beträgt also, gemessen unter gleichen Bedingungen des Drucks,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1\, d_2}{k_2\, d_1}},$$

oder, indem wir die Dichten der Gase durch die ihnen bei gleicher Temperatur proportionalen Molekulargewichte ersetzen,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1\, M_2}{k_2\, M_1}}\ ^{1)}.$$

Das Verhältniss zweier Schallgeschwindigkeiten ist nun nach einer von Kundt[2]) angegebenen Methode einer genauen Messung zugänglich.

Fig. 2.

E G

Bringt man durch Anreiben mittels eines schwach angefeuchteten Tuches den in seiner Mitte eingeklemmten Glasstab $G$ (cf. Fig. 2)

---

[1]) Da Druck und Dichte einander proportional sind, so ist die Schallgeschwindigkeit unabhängig vom Druck; es ist in obiger Formel also nur Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt.

[2]) Pogg. Ann. **127.** 497 (1866), **135.** 337 u. 527 (1868).

zum Ansprechen seines Longitudinaltons, so wird die in dem Glasrohr befindliche Luftart in stehende Wellen gerathen, welche durch in letzteres eingeführten feinen Staub (Korkpulver, Kieselsäure oder dergl.) dem Auge sichtbar und der direkten Messung zugänglich gemacht werden. Durch Verschieben des das andere Ende des Rohres absperrenden Verschlusses $E$ findet man leicht den Punkt, wo die stehenden Wellen sich am schärfsten abzeichnen; die Messung der Abstände $l$ zweier Knotenpunkte liefert eine der Schallgeschwindigkeit der im Rohre befindlichen Luftart proportionale Grösse.

Das Verhältniss der spezifischen Wärmen für ein beliebiges Gas vom Molekulargewichte $M$ ergiebt sich also aus der gleichen, für atmosphärische Luft bestimmten Grösse (1,400) zu

$$k = 1{,}400 \frac{M \,.\, l_1^2}{28{,}88\, l_2^2},$$

wenn $l_1$ und $l_2$ die für das betreffende Gas und für Luft unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes gemessenen Knotenabstände bedeuten; anstatt $\frac{M}{28{,}88}$ kann man auch die Dampfdichte einsetzen.

Auf die experimentellen Resultate, welche nach diesen Methoden gewonnen wurden, werden wir später zurückkommen.

**Thermodynamik der Gase; zweiter Hauptsatz.** Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes wird uns in diesem Falle zwar nichts Neues lehren, weil wir ja aus dem Verhalten eines idealen Gases gegenüber Druck und Temperatur die quantitative Seite dieses Wärmesatzes ableiteten, nachdem wir erkannt hatten, dass man die an einem speziellen Systeme gemachten Erfahrungen ohne weiteres verallgemeinern darf; immerhin ist es belehrend, den umgekehrten Weg zu wandeln und sich davon zu überzeugen, wie die allgemeine Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

hier zu handhaben ist.

Der Vorgang, den wir betrachten wollen, sei das Ueberströmen eines Gases aus einem mit Luft erfüllten in einen luftleeren Raum, und zwar wachse das Volumen eines Mols (g-Molekel) von $v_1$ auf $v_2$; die Aenderung der Gesammtenergie ist gleich Null (S. 45)

$$U = 0;$$

die bei dem Vorgange zu gewinnende maximale äussere Arbeit $A$, deren Kenntniss für viele Zwecke erforderlich ist, ist ebenfalls leicht zu finden, denn sie ist nach den S. 50 angestellten Ueberlegungen gleich der Arbeit, deren es zur Kompression eines Mols bei konstanter Temperatur von $v_2$ auf $v_1$ bedarf.

Verringern wir das Volumen $v$ eines Gases vom Drucke $p$ um $dv$, so muss hierbei die Arbeit $p\,dv$ geleistet werden; verringern wir

das Volumen $v_2$ eines Mols eines beliebigen Gases auf $v_1$, so ist demgemäss die Arbeit $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ aufzuwenden. Beachten wir, dass

$$pv = RT,$$

so wird

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT\,ln\,\frac{v_2}{v_1},$$

wo $ln$ den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beträgt der Druck des Mols bei den Volumina $v_1$ und $v_2$ bezw. $p_1$ und $p_2$, so ist nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

und somit ist $A$ gleichzeitig

$$A = RT\,ln\,\frac{p_1}{p_2}.$$

Die maximale äussere Arbeit, die bei der Volumzunahme eines Mols von $v_1$ auf $v_2$ eines idealen Gases zu gewinnen ist, oder, wie wir sie auch bezeichnen, die mit diesem Vorgange verknüpfte Abnahme der freien Energie, ist somit

1. nur abhängig von dem Verhältniss des anfänglichen zum schliesslichen Volumen bezw. Drucke, unabhängig vom absoluten Betrage beider Grössen;
2. der absoluten Temperatur proportional;
3. für die verschiedenen Gase gleich gross.

Zur Kompression von $n$ Molekeln bedarf es natürlich der $n$-fachen Arbeit. Wählen wir als Einheit der Arbeit diejenige, welche geleistet wird, wenn der Druck einer Atmosphäre während einer Volumzunahme um ein Liter wirksam ist, so wird nach dem Früheren (S. 43)

$$A = 0{,}0821\ T\,ln\,\frac{v_2}{v_1} = 0{,}0821\ T\,ln\,\frac{p_1}{p_2}\ \text{Literatmosphären.}$$

Wählen wir hingegen als Einheit der Arbeit, wie vielfach üblich, diejenige, welche geleistet wird, wenn wir ein Gramm um einen Centimeter gegen die Richtung der Erdanziehung heben, so ist zu beachten, dass der Druck einer Atmosphäre, d. h. einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe, pro Quadratdecimeter

$$100 \times 76 \times 13{,}596 = 103\,330\ \text{g-Gewicht}$$

beträgt, dass daher, wenn dieser Druck das Volumen eines Liters überwindet, obiger Kraft also um die Länge von 10 cm entgegenwirkt, $A$ den Werth annimmt:

$$A = 84\,800\ T\,ln\,\frac{v_2}{v_1}\ \text{cmg.}$$

Um schliesslich $A$ in unserem üblichen Energiemaass, der cal.,

zu erhalten, müssen wir letzteren Ausdruck durch das mechanische Wärmeäquivalent dividiren:

$$A = \frac{84\,800}{42\,600} \, T \, ln \, \frac{v_2}{r_1} = 1{,}991 \, T \, ln \, \frac{v_2}{v_1} \text{ cal.}$$

Beachten wir nun, dass

$$U = 0; \; A = R \, T \, ln \, \frac{v_2}{v_1}, \; \frac{d\,A}{d\,T} = R \, ln \, \frac{v_2}{v_1},$$

so wird die Gleichung des zweiten Hauptsatzes

$$A - U = T \frac{d\,A}{d\,T}$$

in diesem Falle zur Identität.

**Verhalten der Gase bei höherem Druck.** Operirt man mit stark komprimirten Gasen, so sind die Gesetze, welche wir bisher kennen gelernt haben, nur mit Vorsicht anzuwenden, und verlieren bei sehr hohen Drucken, also bei relativ grosser Dichte, sogar völlig ihre Gültigkeit; geringe Konzentration, also Vertheilung der gasförmigen Materie auf ein grosses Volumen, bildet eben die Vorbedingung für das einfache und regelmässige Verhalten der idealen Gase.

Die Kompressibilität stark komprimirter Gase ist von Natterer, Regnault, Cailletet, Andrews und besonders eingehend in neuerer Zeit von Amagat untersucht worden; da das Verhalten stark komprimirter Gase den Anlass zu höchstwichtigen molekular-theoretischen Untersuchungen gegeben hat, so wird im zweiten Buche hierauf ausführlicher zurückzukommen sein. Hier folge nur noch eine von Amagat[1]) mit Stickstoff bei 22° ausgeführte Beobachtungsreihe:

| $p$ in Atm. | $pv$ | $p$ in Atm. | $pv$ |
|---|---|---|---|
| 1,00 | 1,0000 | 126,90 | 1,0015 |
| 27,29 | 0,9894 | 168,81 | 1,0255 |
| 46,50 | 0,9876 | 208,64 | 1,0520 |
| 62,03 | 0,9858 | 251,13 | 1,0815 |
| 73,00 | 0,9868 | 290,93 | 1,1218 |
| 80,58 | 0,9875 | 332,04 | 1,1625 |
| 90,98 | 0,9893 | 373,30 | 1,2070 |
| 109,17 | 0,9940 | 430,77 | 1,2696 |

Die Kompressibilität ist anfänglich grösser, als dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze entspricht, erreicht ein Maximum, um dann stark abzunehmen; bei 124 Atmosphären ca. nimmt $pv$ vorübergehend wieder den normalen Werth an. Dies Verhalten ist allgemein.

[1]) Ann. chim. phys. (5) **19.** 345 (1880).

Die thermodynamische Behandlung stark komprimirter Gase bietet entsprechende Komplikationen; betrachten wir wieder die Ausdehnung eines Mols eines Gases vom Volumen $v_1$ auf $v_2$, so ist bei Anwendung der Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

zunächst zu beachten, dass $U$, die Wärmeentwicklung bei Ausdehnung ohne äussere Arbeit, nunmehr nicht gleich Null sein, sondern einen gewissen nicht unbeträchtlichen und zwar (nach Analogie der Verdampfungswärme) meistens negativen Werth besitzen wird; $A$ ist wieder gegeben durch das Integral

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

zu dessen Berechnung man $p$ als Funktion von $v$ im gegebenen Falle experimentell zu bestimmen hat. Schliesslich liefert der erste Hauptsatz für die Aenderung von $U$ mit der Temperatur (S. 9)

$$\frac{dU}{dT} = C_{v_1} - C_{v_2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

worin $C_v$ die Molekularwärme beim Volumen $v$ bezeichnet. Differentiation von (1) oder auch direkte Anwendung der S. 26 entwickelten Gleichung liefert

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

worin $Q = A - U$ die bei isothermer Ausdehnung unter Arbeitsleistung absorbirte Wärme bedeutet. Gleichung (3) können wir auch in der Form

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = - \frac{\partial C_v}{\partial v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3a)$$

schreiben, indem wir $v_2 - v_1$ sehr klein annehmen; nun ist

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial (A - U)}{\partial v} = p - \frac{\partial U}{\partial v}$$

oder mit (4) kombinirt

$$\frac{\partial U}{\partial v} = p - T \frac{\partial p}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (5$$

und nach $T$ differenzirt

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = - T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

oder mit Hülfe von (3a)

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

Schliesslich liefert die S. 10 entwickelte Gleichung

$$C_p - C_v = \left(p - \frac{\partial U}{\partial v}\right) \frac{\partial v}{\partial T}$$

mit Berücksichtigung von (5)

$$C_p - C_v = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Wenn auch Anwendungen dieser Gleichungen bisher nur vereinzelt vorliegen [1]), so kann doch nicht bezweifelt werden, dass sie zur Prüfung und Erweiterung von an stark komprimirten Gasen angestellten Experimentaluntersuchungen von hohem Werthe sind. — Es sei übrigens betont, dass dieselben Gleichungen für die Kompression homogener, flüssiger oder fester Körper gültig sind.

---

[1]) Vgl. z. B. Margules, Wiener Sitzungsber. **97.** 1385 (1888), und besonders Amagat, Journ. de Phys. (3) **5.** 114 (1896).

II. Kapitel.

## Der flüssige Aggregatzustand.

**Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten.** Verkleinert man durch Erhöhung des äusseren Druckes das einer bestimmten Menge eines einheitlichen Gases zur Verfügung stehende Volum, so steigt der von dem Gase auf die Wände der Umhüllung ausgeübte Druck fortwährend mit der Volumverringerung; operirt man bei einer genügend tief liegenden Temperatur, so tritt plötzlich der Fall ein, dass bei einer weiteren Volumverminderung der Druck keine Zunahme erfährt, sondern konstant bleibt. Gleichzeitig beobachtet man, dass die im Gefässe enthaltene Materie, obwohl noch in allen Punkten von gleicher Zusammensetzung, seinen Inhalt in zweifacher, durch Dichte, Lichtbrechungsvermögen etc. unterschiedener Form erfüllt; aus dem gasförmigen Aggregatzustande ist die Substanz theilweise in einen solchen grösserer Kondensation übergegangen. Doch ist die Fähigkeit des Stoffes, gleichzeitig und neben einander in zwei Formen zu existiren, an ganz bestimmte Bedingungen der Temperatur und des äusseren Druckes geknüpft, indem jeder Temperatur ein einziger Druck, der sogenannte „Dampfdruck“ (auch Dampftension, Maximalspannung etc. genannt) entspricht, bei welchem Gas und kondensirte Form neben einander existiren können, oder, wie man sagt, „mit einander im Gleichgewichte sich befinden“. Verkleinern wir diesen äusseren Druck, so geht die gesammte Substanzmenge in den gasförmigen, vergrössern wir ihn, in den kondensirten Aggregatzustand über. Ist alles Gas bei konstantem Drucke kondensirt, so beobachtet man qualitativ bei weiterer Drucksteigerung wieder die gleichen Erscheinungen, wie vor Beginn der Kondensation; einer fortgesetzten Volumverkleinerung entspricht eine weitere Zunahme des Druckes, der jener entgegenwirkt; nur sind die Volumverringerungen, die einer gleichen prozentischen Erhöhung des Druckes entsprechen, jetzt viel geringer, als vor der Kondensation.

Es vermag nun je nach der Natur des Gases bei obiger Versuchsanordnung die Materie in zweifacher, wesentlich von einander verschiedener Form sich zu kondensiren; sie erscheint entweder, dem Einfluss äusserer Kräfte, speziell der Schwere entzogen, in Kugelgestalt oder in von Ebenen begrenzten Formen als Krystall. Im ersten Falle nennen wir die Substanz flüssig, im zweiten fest. Der flüssige Aggregratzustand theilt mit dem gasförmigen die relativ leichte Verschiebbarkeit der Theilchen; doch ist die Arbeit, welche bei ihrer gegenseitigen Verschiebung, gemessen durch die „innere Reibung“, geleistet werden muss und in Gestalt von Wärme erscheint, im flüssigen Zustande immerhin sehr viel bedeutender, wie im gasförmigen. Es ist aber nicht zutreffend, als das dem flüssigen und gasförmigen

gegenüber dem festen Aggregatzustande Gemeinsame den Mangel des Bestrebens, eine bestimmte Form anzunehmen, hinzustellen; vielmehr formt sich eine sich selbst überlassene (etwa in einer zweiten Flüssigkeit von gleicher Dichte suspendirte und so der Wirkung der Schwere entzogene) Flüssigkeit in Folge der in ihr wirksamen Kräfte — wir werden sie alsbald als Oberflächenspannung näher kennen lernen — in scharfer Begrenzung zur Kugel. — Auf die besonderen Eigenthümlichkeiten des festen Aggregatzustandes werden wir im folgenden Kapitel zu sprechen kommen.

**Die Oberflächenspannung.** Das den flüssigen Aggregatzustand charakterisirende Bestreben, sich selbst überlassen Kugelgestalt anzunehmen, unter allen Umständen jedoch die freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduziren, lässt sich in anschaulicher Weise nach dem Vorgange von Young (1804) dahin deuten, dass an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten gewisse eigenthümliche Kräfte thätig sind. Es verhält sich nämlich die Oberflächenschicht wie ein gedehntes, elastisches Häutchen, welches sich zu kontrahiren strebt; die Kraft, welche senkrecht zu einem Schnitte von 1 cm Länge an der freien Oberfläche angreift, nennt man die „Oberflächenspannung". Ein Streifchen Oberflächenschicht Wasser von der Breite eines Centimeters strebt z. B. mit der Kraft 0,082 g-Gewichte gleichsam einzuschrumpfen. Im Gegensatz zu dem Verhalten eines elastischen Häutchens ist diese Kraft bei unveränderter Temperatur natürlich unveränderlich, unbeschadet einer Vergrösserung oder Verkleinerung der Oberfläche.

Die absolute Grösse der Oberflächenspannung $\gamma$ ist auf mehrfache Weise einer direkten Messung fähig: taucht man z. B. eine von der Flüssigkeit benetzte cylindrische Röhre vom Radius $\nu$ vertikal in ihre Oberfläche hinein, so wirkt die Oberflächenspannung in einem senkrecht zur Röhre gelegten Schnitte mit der Kraft: Länge des Schnittes $\times$ Oberflächenspannung $= 2\pi\nu \,.\, \gamma$. Diese Kraft wird die Flüssigkeit in der Röhre bis zu solcher Höhe emporheben, dass die Wirkung der Schwere sie gerade kompensirt. Es wird somit

$$2\pi\nu\gamma = \nu^2\pi h s,$$

wenn $h$ die Höhe der Flüssigkeitssäule und $s$ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten, der rechtsstehende Ausdruck somit das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit repräsentirt. Es folgt so die Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{1}{2} h \nu s$$

in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt.

**Dampfspannung und Verdampfungswärme.** Bringen wir eine einheitliche Flüssigkeit in ein Vakuum, so findet Verdampfung statt, bis der Druck des entstandenen Gases einen bestimmten Maximalwerth, nämlich den der Dampfspannung entsprechenden, erreicht hat.

Dieser Druck wächst mit der Temperatur und zwar fast immer sehr rapide. — Ist ein fremdes (indifferentes) Gas zugegen, so findet Verdampfung in gleicher Weise statt, d. h. bis nunmehr der Partialdruck des entstandenen Dampfes dem Dampfdruck gleich geworden ist (Gesetz von Dalton).

Der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand unter dem Drucke des gesättigten Dampfes ist mit sehr bedeutender Energieänderung verknüpft; einmal wird hierbei äussere Arbeit geleistet, zweitens Wärme von aussen aufgenommen. Es sei in einem Kolben, in dem ein Stempel gasdicht verschiebbar ist, eine einheitliche Flüssigkeit, bei der also der entwickelte Dampf gleiche Zusammensetzung besitzt wie sie selber, eingeschlossen; der Dampfdruck, den sie bei der betreffenden Temperatur $T$ (in absoluter Zählung) ausübt, betrage $p$. Wir heben den Stempel nun so weit, dass eine g-Molekel (ein Mol) der Substanz in den Gaszustand übergeht; erfüllt sie als Flüssigkeit das Volumen $v'$, als Gas unter dem Drucke $p$ das Volum $v$, so wird bei ihrer Verflüchtigung die äussere Arbeit $p\,(v - v')$ geleistet. Ist $p$ nicht zu gross, so wird einerseits $v'$ nur einen sehr kleinen, gänzlich zu vernachlässigenden Bruchtheil von $v$ betragen und zweitens können wir die Gasgleichung in der Form anwenden

$$pv = RT,$$

worin, wie immer, das Volum in Litern und der Druck in Atmosphären gezählt wird. Die äussere Arbeit also, welche bei der Verdampfung eines Mols einer beliebigen Flüssigkeit gewonnen werden kann, beträgt unter diesen Umständen 0,0821 $T$ Literatmosphären oder 1,991 $T$ cal. (S. 52); sie ist unabhängig von der Natur der Flüssigkeit und der absoluten Temperatur proportional.

Zweitens ist die Verdampfung des Mols mit einer Aufnahme von Wärme verknüpft. Die Wärmemenge, welche bei der Verdampfung von 1 g Substanz gebunden wird, heisst die Verdampfungswärme, diejenige, welche bei der Verdampfung eines Mols Substanz gebunden wird, die molekulare Verdampfungswärme. Sie variirt von Substanz zu Substanz; ihre Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich nach den thermochemischen Prinzipien (S. 9) aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf in folgender Weise berechnen.

Nach dem eben Besprochenen ist die Abnahme $U$ der Gesammtenergie bei der Verdampfung eines Mols gleich der geleisteten äusseren Arbeit vermindert um die dabei aufgenommene Wärmemenge, nämlich die molekulare Verdampfungswärme $\lambda$. Nehmen wir an, dass wir die äussere Arbeit aus den Gasgesetzen berechnen dürfen, so wird

$$U = RT - \lambda$$

und demgemäss

$$\frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT} = Mc - C_v,$$

wenn wir mit $C_v$ die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem

Volum und mit $Mc$ die Wärmekapazität eines Mols der Flüssigkeit bezeichnen; indem wir nach S. 52 $C_p - C_v = R$ setzen, wird

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_v + R - Mc = C_p - Mc$$

oder, wenn $l$ die gewöhnliche Verdampfungswärme bezeichnet,

$$\frac{dl}{dT} = c_p - c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun ist in allen bisher untersuchten Fällen die spezifische Wärme einer Substanz als Flüssigkeit weit grösser als im Gaszustande; somit nimmt die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur ab.

Die spezifische Wärme des flüssigen Benzols fand Regnault zwischen 21 und 71° zu 0,436, diejenige des Benzoldampfes berechnet sich für die Mitteltemperatur (46°) nach S. 49 zu $\frac{6{,}5 + (273 + 46)\,0{,}051}{78} = 0{,}292$; es beträgt also

$$c_p - c = -0{,}144;$$

in der That fanden Griffiths und Marshall (Phil. Mag. [5] **41.** 1, 1896) für die Verdampfungswärme des Benzols zwischen 20 bis 50°

$$l = 107{,}05 - 0{,}158\,t;$$

die Differenz zwischen 0,144 und 0,158 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. — Die spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei 100° beträgt 1,03, diejenige des Wasserdampfes (für konstanten Druck) 0,48; somit müsste hiernach die Verdampfungswärme um 1,03 — 0,48 = 0,55 g-cal. pro Grad abnehmen, während Regnault diese Abnahme zu 0,7 bestimmte. Hier ist jedoch zu bemerken, dass Wasserdampf, wahrscheinlich wegen Polymerisirung (Bildung von Doppelmolekülen), von den Gasgesetzen merklich abweicht.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie liefert eine wichtige Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur; analog wie wir auf S. 55 das Ueberströmen eines Gases in einen luftleeren Raum betrachteten, wollen wir nunmehr auf die Verdampfung eines Gramms Flüssigkeit im Vakuum die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

anwenden; das Volumen, welches der verdampfenden Flüssigkeit zur Verfügung steht, wählen wir gleich der Differenz zwischen den spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf $V$ und Flüssigkeit $V'$; dann wird

$$A = p(V - V'); \; \frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT}(V - V'); \; U = p(V - V') - l$$

und somit wird

$$l = T\frac{dp}{dT}(V - V'), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Clausius abgeleitet wurde, und sich auch durch unmittelbare Anwendung der Gleichung S. 26 ergiebt.

Für Wasser fand Regnault (1847) die Verdampfungswärme bei 100° zu 536,5. Die Dampfspannung des Wassers beträgt bei 99,5° 746,52, bei 100,5°

773,69 mm (Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschweig 1894); somit folgt[1]) für 100°

$$\frac{dp}{dt} = 773{,}69 - 746{,}52 = 27{,}17 \text{ mm} = 0{,}03570 \text{ Atm.}$$

Das spezifische Volum $V$ des gesättigten Wasserdampfes beträgt bei 100° 1,658 Liter (Wüllner und Grotrian, Wied. Ann. **11.** 545, 1880); die Dichte ist merklich grösser, als sich aus der theoretischen Dampfdichte des Wassers (0,645 anstatt 0,623 bezogen auf Luft) berechnet. Das spezifische Volum $V'$ des flüssigen Wassers beträgt 0,001 Liter; somit wird

$$V - V' = 1{,}657 \text{ Liter}$$

und

$$l = 373 \cdot 0{,}03570 \, . \, 1{,}657 = 22{,}065 \text{ Literatmosphären}$$

oder

$$l = 22{,}065 \, . \, 24{,}25 = 535{,}1 \text{ cal.},$$

was mit der Beobachtung (536,5) ausgezeichnet übereinstimmt.

Sehr häufig kann man (wie im obigen Beispiele) $V'$ gegen $V$ vernachlässigen und meistens $V$ mit hinreichender Genauigkeit aus den Gasgesetzen berechnen; das spezifische Volum $v$ eines Mols gesättigten Dampfes beträgt

$$v = MV = \frac{RT}{p}$$

und somit wird

$$lM = \lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

oder umgeformt und indem wir $R$ in cal. ausdrücken (S. 52)

$$\lambda = 1{,}991 \; T^2 \frac{d\ln p}{dT} \text{ cal.} \qquad (3)$$

eine für praktische Anwendungen sehr bequeme Fassung.

Innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls $T_2 - T_1$ können wir $\lambda$ als konstant ansehen; dann lässt sich die passend umgeformte Gleichung (3)

$$d\ln p = \frac{\lambda}{1{,}991} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

über dies Temperaturintervall einfach integriren, und man erhält so

$$\lambda = \frac{1{,}991 \; T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

worin $p_2$ und $p_1$ die zu $T_2$ und $T_1$ gehörigen Dampfdrucke bezeichnen. Führen wir gewöhnliche Logarithmen ein, so wird

$$\lambda = 1{,}991 \, . \, 2{,}303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Für Benzol fanden Kahlbaum und v. Wirkner (Dampfspannkraftmessungen, II, S. 17, Basel 1897) in guter Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Regnault und Young

$$T_1 = 273 + 20, \quad p_1 = \phantom{1}75{,}0 \text{ mm}$$
$$T_2 = 273 + 30, \quad p_2 = 118{,}0 \text{ mm},$$

[1]) Wegen der für solche Fälle wichtigen Ermittlung von Differentialquotienten aus Tabellen vgl. z. B. Nernst und Schönflies, Einleitung in die math. Behandl. der Naturw. München 1895, S. 256 ff.

woraus für die molekulare Verdampfungswärme λ 8010 cal. folgt, während sich für die mittlere Temperatur (273 + 25) aus den S. 62 angeführten Messungen ($C_6H_6 = 78$)

$$(107,05 - 0,158 . 25)\, 78 = 8040$$

ergiebt. Für die Temperaturen

$$T_1 = 273 + 70, \quad p_1 = 546,5$$
$$T_2 = 273 + 80, \quad p_2 = 750,0$$

folgt der berechnete Werth 7640, der beobachtete 7426; die nicht unbeträchtliche Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei grösseren Drucken Benzoldampf eine merklich grössere Dichte besitzt, als den Gasgesetzen entspricht.

**Gestalt der Dampfdruckkurve.** Die Frage, wie sich der Dampfdruck einer Flüssigkeit mit der Temperatur ändert, oder welches, mit anderen Worten, die Gestalt der Dampfdruckkurve ist, war der Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen; es ergab sich zunächst rein empirisch das Resultat, dass der Dampfdruck stets mit der Temperatur, und zwar rapide, ansteigt, und es ist demgemäss die Dampfdruckkurve eine konvex nach unten stark gekrümmte Kurve. Ihr oberes Ende findet sie beim kritischen Punkte (s. w. u.), ihr unteres aller Wahrscheinlichkeit nach erst beim absoluten Nullpunkt, woselbst die Gase aufhören, existenzfähig zu sein, und der Dampfdruck dementsprechend auf Null heruntersinken muss. Wählt man umgekehrt den Dampfdruck als Abscisse und die dazu gehörige Temperatur als Ordinate, so erhält man die Siedekurve der Flüssigkeit.

Die Zahl der Versuche, ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äusseren Drucke mit befriedigender Genauigkeit zum Ausdruck bringt, ist ausserordentlich gross. Theoretisch ist dies Problem bis zum gewissen Grade durch oben abgeleitete Formel von Clausius

$$l = T \frac{dp}{dT} (V - V')$$

insofern gelöst, als mittels dieser Formel die Aenderung der Siedetemperatur mit dem äusseren Druck sich in aller Strenge und zweifellos mit der grössten Genauigkeit berechnen lässt, wenn die Verdampfungswärme und das spezifische Volum der Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind und ferner das Volumen des Dampfes aus Temperatur und Druck (z. B. mittels einer geeigneten Zustandsgleichung) berechnet werden kann. Ist nämlich für einen Temperaturpunkt der Dampfdruck $p_0$ bekannt, so kann man den dazu gehörigen Werth von $V$ und somit auch aus obiger Gleichung $\frac{dp}{dt}$ berechnen. Für eine nur wenig, etwa um $\Delta t$, höhere Temperatur beträgt dann der Dampfdruck $p_0 + \Delta t \left(\frac{dp}{dt}\right)_{p=p_0}$ und man kann hierfür nun ebenfalls den entsprechenden Werth von $V$ finden, aufs neue die obige Formel anwenden u. s. w. Es ist so also möglich, die Dampfdruckkurve successive zu berechnen.

Wenn auf den Dampf die Gasgesetze anwendbar sind, so wird nach S. 63

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

Setzen wir ferner nach S. 62

$$\frac{d \lambda}{d T} = C_p - C \quad \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

worin $C_p$ die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Druck und $C = Mc$ die Molekularwärme der Flüssigkeit bedeutet, so können wir für ein Temperaturintervall, in welchem $C_p$ und $C$ als konstant angesehen werden können, (2) integriren und demgemäss $\lambda$ als linear mit der Temperatur veränderlich annehmen:

$$\lambda = \lambda_0 - (C - C_p) T \quad \dots \dots \dots \dots \quad (3)$$

(1) und (3) giebt

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\lambda_0}{R T^2} - \frac{C - C_p}{R T},$$

woraus durch Integration

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{R T} - \frac{C - C_p}{R} \ln T + \text{konst.}$$

folgt.

Umgeformt wird

$$p = A e^{-\frac{B}{T}} T^{-\frac{C - C_p}{R}},$$

worin also $A$ und $B$ Konstanten sind, die mit Hülfe zweier zusammengehöriger Werthe von $p$ und $T$ berechnet werden können. Diese Gleichung empfiehlt sich für die Benutzung nicht zu grosser Temperaturintervalle bei hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt. (Eine Anwendung siehe bei Hertz, Wied. Ann. **17.** 193, 1882; Ges. Abh. Bd. I S. 215.)

Im allgemeinen wird man freilich mangels geeigneter Daten von der in der Regel überdies recht umständlichen thermodynamischen Berechnung der Dampfdruckkurve Abstand nehmen. — Eine andere, allerdings ebenfalls in der Anwendung ziemlich diffizile Methode, Dampfdruckkurven zu berechnen, werden wir bei Besprechung der Theorie von van der Waals (Buch II Kap. 2) kennen lernen.

Wichtige und für die direkte Anwendung sehr brauchbare Ergebnisse hat der Vergleich der Dampfspannungskurven verschiedener Stoffe geliefert. Nachdem eine solche bereits von Dalton angeregt war [1]), haben sich in der That augenfällige Regelmässigkeiten ergeben, als man die Siedetemperatur nicht vom gewöhnlichen, sondern vom absoluten Nullpunkte an zählte. Wie nämlich Ramsay und Young [2]), deren ausgedehnte Untersuchungen über die Verdampfung von Flüssigkeiten in vieler Hinsicht wichtige Erkenntniss brachten, an zahlreichen Beispielen nachweisen konnten, ist das Verhältniss der zum gleichen Druck gehörigen absoluten (d. h. von $-273^0$ an gezählten) Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe nahe konstant; beim Vergleich chemisch sehr verschiedener Stoffe ändert sich obiges Verhältniss der Temperatur proportional.

[1]) Vgl. hierzu auch Dühring, Wied. Ann. **11.** 163 (1880), **52.** 556 (1894); ferner die Kritik der Dühring'schen Regel, Kahlbaum und v. Wirkner, Ber. deutsch. chem. Ges. **27.** 3366 (1894).

[2]) Phil. Mag. (5) **20.** 515, **21.** 33. 135, **22.** 32; Zeitschr. physik. Chem. **1.** 249 (1887); vgl. ferner S. Young, Phil. Mag. (5) **34.** 510 (1892) und auch Groshans, Wied. Ann. **6.** 127 (1879).

In der folgenden Tabelle, deren Zahlen den Messungen Schumann's[1]) entnommen sind, finden sich die absoluten Siedetemperaturen, welche den darüber stehenden Drucken entsprechen, für eine Anzahl Ester, also chemisch sehr nahe stehender Stoffe angeführt:

| Substanz | $T_1$ 760 mm | $T_2$ 200 mm | $\frac{T_1}{T_2}$ |
|---|---|---|---|
| Methylformiat . . . | 305,3 | 273,7 | 1,115 |
| Methylacetat . . . | 330,5 | 296,5 | 1,115 |
| Methylpropionat . . | 352,9 | 316,7 | 1,114 |
| Methylbutyrat . . . | 375,3 | 336,9 | 1,114 |
| Methylvalerat . . . | 389,7 | 350,2 | 1,113 |
| Aethylformiat . . . | 327,4 | 293,1 | 1,117 |
| Aethylacetat . . . . | 350,1 | 314,4 | 1,114 |
| Aethylpropionat . . | 371,3 | 333,7 | 1,113 |
| Aethylbutyrat . . . | 392,9 | 352,2 | 1,116 |
| Aethylvalerat . . . | 407,3 | 365,3 | 1,115 |
| Propylformiat . . . | 354,0 | 318,0 | 1,113 |
| Propylacetat . . . . | 373,8 | 336,1 | 1,112 |
| Propylpropionat . . | 395,2 | 355,0 | 1,113 |
| Propylbutyrat . . . | 415,7 | 374,2 | 1,111 |
| Propylvalerat . . . | 428,9 | 385,6 | 1,112 |

Nach der Regel von Ramsay und Young muss das Verhältniss der in einer Vertikalkolumne befindlichen Siedetemperaturen zweier beliebigen Stoffe gleich sein; bildet man daher die Quotienten $\frac{T_1}{T_2}$, so muss sich für alle ein fast konstanter Werth ergeben, was die letzte Kolumne in der That auf das Schlagendste bestätigt.

Auf andere Verhältnisse stösst man, wie schon erwähnt, beim Vergleich der Siedekurven zweier chemisch sehr verschiedener Stoffe, wie z. B. Quecksilber und Wasser. In der folgenden Tabelle sind einige zum Drucke $p$ gehörige Siedetemperaturen (in absoluter Zählung) aufgeführt:

| $p$ | $T$ Hg | $T$ $H_2O$ | Verhältniss |
|---|---|---|---|
| 34,4 | 495,15 | 304,5 | 1,6262 |
| 157,15 | 553,2 | 334,2 | 1,6553 |
| 760,83 | 631,68 | 373,03 | 1,6934 |
| 2904,5 | 721,0 | 415,36 | 1,7359 |

Das Verhältniss zweier zum gleichen Drucke gehöriger Siedetemperaturen ist hier keineswegs konstant, sondern steigt mit der Tem-

[1]) Wied. Ann. **12.** 58 (1881).

peratur an; berechnet man jedoch die Zunahme jenes Verhältnisses, dividirt durch die dazu gehörige Siedepunktserhöhung des Wassers, so findet man für die drei Intervalle obiger Tabelle

0,00098, 0,00098, 0,00100,

d. h. es wächst das Verhältniss der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen linear mit der Temperatur; man kann also die absolute Siedetemperatur $T$ des Quecksilbers für einen beliebigen Druck aus der des Wassers $T_0$ beim gleichen Druck aus der Gleichung

$$T = T_0\, 1{,}6934\, [1 + 0{,}00098\, (T_0 - 373)]$$

berechnen; darin ist $1{,}6934 = \frac{T}{T_0}$, wenn $T_0 = 373$, der Dampfdruck also dem einer Atmosphäre gleich wird.

**Siedepunkt.** Von der Oberfläche einer Flüssigkeit steigt immer Dampf empor, ausser wenn der Partialdruck des Dampfes grösser oder gleich der Tension der Flüssigkeit ist; im ersteren Falle findet umgekehrt Kondensation statt und nur im letzteren besteht Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit. Auf ihrer Oberfläche lastet also stets ein Druck, der nach dem Dalton'schen Gesetz gleich der Summe von dem Partialdrucke des Dampfes und des sonst anwesenden Gases ist. Erhitzt man aber die Flüssigkeit so hoch, bis ihr Dampfdruck den auf ihr lastenden äusseren Druck zu übersteigen beginnt, so entwickeln sich in ihrem Innern Dampfblasen und man beobachtet die Erscheinung des Siedens; die Temperatur, auf welcher mindestens die Flüssigkeit erhalten werden muss, um im dauernden Sieden zu verharren, bezeichnet man als den zu dem betreffenden Druck gehörigen Siedepunkt. Der zum Normaldruck von 760 mm gehörige heisst der „normale Siedepunkt" oder auch „Siedepunkt" schlechthin; seine experimentelle Bestimmung ist so einfach und wird so häufig ausgeführt, dass ein Eingehen darauf wohl unterbleiben darf; nur über die Berechnung einer wichtigen Korrektion sei Einiges bemerkt.

Eine solche muss nämlich wegen des Umstandes angebracht werden, dass der beim gerade herrschenden Atmosphärendruck gemessene Siedepunkt auf den Normaldruck reduzirt werden muss. Die Aenderung $dT$, welche der Siedepunkt durch eine Variation des Druckes um $dp$ erfährt, lässt sich zwar theoretisch aus der Formel von Clausius (S. 62)

$$dT = T\,\frac{V - V'}{l}\,dp$$

berechnen; da aber die Verdampfungswärme $l$ in der Regel nicht bekannt sein wird, so ist ein neuerdings von Crafts [1]) angegebenes Verfahren vorzuziehen, welches auf der von Ramsay und Young (S. 65) aufgefundenen Siedepunktsregelmässigkeit basirt, dass nämlich die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier che-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **20.** 709 (1887).

misch nahe verwandter Stoffe in einem konstanten Verhältniss stehen. In der folgenden Tabelle sind die durch die absolute Siedetemperatur beim Normaldruck des betreffenden Stoffes dividirten Siedepunktsänderungen verzeichnet, welche einer Druckänderung um 1 mm Hg entsprechen (berechnet aus der Siedepunktsänderung, welche die Stoffe durch Aenderung des Druckes von 720 bis auf 770 mm erfahren):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wasser | 0,000100 | Schwefelkohlenstoff | 0,000129 |
| Aethylalkohol | 0,000096 | Aethylenbromid | 0,000118 |
| Propylalkohol | 0,000096 | Benzol | 0,000122 |
| Amylalkohol | 0,000101 | Chlorbenzol | 0,000122 |
| Methyloxalat | 0,000111 | m-Xylol | 0,000124 |
| Methylsalicylat | 0,000125 | Brombenzol | 0,000123 |
| Phtalsäureanhydrid | 0,000119 | Terpentinöl | 0,000131 |
| Phenol | 0,000109 | Naphtalin | 0,000121 |
| Anilin | 0,000113 | Diphenylmethan | 0,000125 |
| Aceton | 0,000117 | Bromnaphtalin | 0,000119 |
| Benzophenon | 0,000111 | Anthracen | 0,000110 |
| Sulfobenzid | 0,000104 | Triphenylmethan | 0,000110 |
| Anthrachinon | 0,000115 | Quecksilber | 0,000122 |

Hat man den Siedepunkt eines Stoffes bei einem vom Normaldruck abweichenden bestimmt, so korrigirt man ihn annähernd, berechnet durch Addition von 273 die absolute Siedetemperatur und wählt nun unter den oben stehenden Stoffen den ähnlichsten. Der beistehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur multiplizirt, wodurch man die Korrektion erhält, die pro Millimeter Abweichung vom Normaldruck an der Beobachtung anzubringen ist.

**Die kritischen Erscheinungen.** Erhitzt man eine mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung befindliche Flüssigkeit, so nimmt die Dichte des gesättigten Dampfes sehr schnell zu, weil die Dampftension mit der Temperatur rapide ansteigt; die Flüssigkeit selber, welche sich in Folge der Temperaturerhöhung ausdehnt, vermindert umgekehrt fortwährend ihre Dichte. Es fragt sich nun, ob ein Punkt existirt, in welchem Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe einander gleich werden. Die Untersuchung dieser Frage führte zur Entdeckung der kritischen Erscheinungen, welche von massgebender Bedeutung für unsere Auffassung der Natur des flüssigen Aggregatzustandes überhaupt geworden sind.

Wie nämlich Cagniard de la Tour[1]) entdeckte und Andrews[2]) später eingehend untersuchte, beobachtet man beim Komprimiren von Gasen oder beim Erhitzen von in einem Gefäss eingeschlossenen Flüssigkeiten Folgendes. Komprimirt man ein Gas, z. B. Kohlen-

[1]) Ann. chim. phys. (2) **21.** 121. 178, **22.** 411 (1821).
[2]) Transact. of Royal. Soc. **159.** 583 (1869).

säure, so theilt sich der anfänglich homogene Inhalt bei genügend hohem Druck und genügend tiefer Temperatur in zwei, durch eine scharfe Trennungsfläche geschiedene, homogene Theile, es ist mit anderen Worten theilweise Verflüssigung eingetreten. Der Druck, bei dem sie eintritt, entspricht natürlich der Maximalspannung der ausgeschiedenen Flüssigkeit, und er wächst demzufolge mit der Temperatur sehr bedeutend. Es entsteht nun die Frage, ob bei jeder Temperatur, genügend hohem Drucke gegenüber, Verflüssigung eintritt, eine Frage, die durch die Versuche der oben genannten Forscher in verneinendem Sinne entschieden ist. Unterhalb 30,9° ist z. B. Kohlensäure durch Anwendung von Drucken von etwa 70 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand überführbar; oberhalb jener Temperatur kann man den Druck beliebig steigern, ohne dass der Gasinhalt inhomogen wird und Verflüssigung stattfindet.

Erwärmt man umgekehrt ein mit flüssiger und gasförmiger Kohlensäure beschicktes Glasrohr, so findet allmähliche Verdampfung statt, weil der Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure schneller zunimmt als der Druck in dem gasförmigen Theile in Folge der Temperatursteigerung. Bei 30,9° aber, wo der Dampfdruck auf 70 Atmosphären gestiegen ist, findet Verdampfung der gesammten Flüssigkeitsmenge statt, indem der Meniskus, der die Flüssigkeit vom Gase trennte, nachdem er bereits immer flacher zu werden begonnen hatte, bei dieser Temperatur völlig verschwindet und der Rohrinhalt homogen wird. Kühlt man ab, so erscheint bei der gleichen Temperatur ein Nebel, der sich alsbald als Flüssigkeit auf dem Boden sammelt.

Diese ungemein merkwürdigen Erscheinungen nennt man die „kritischen“. Die Temperatur, oberhalb derer die Flüssigkeit aufhört, existenzfähig zu sein, heisst die „kritische Temperatur“ (auch „absoluter Siedepunkt“), die Dampfspannung der Flüssigkeit in diesem Punkte der „kritische Druck“ und ihr spezifisches Volumen „das kritische Volumen“. Diese drei Grössen sind die jeder einheitlichen Flüssigkeit eigenthümlichen kritischen Daten, welche, wie später (Buch II Kap. 2) gezeigt werden wird, für das ganze Verhalten der Gase und Flüssigkeiten charakteristisch sind.

Die kritischen Erscheinungen ermöglichen es, eine Flüssigkeit auf kontinuirlichem Wege, d. h. ohne dass sie während der Verwandlung durch theilweise Verdampfung inhomogen wird, in ein Gas und umgekehrt überzuführen. Man erwärmt eine Flüssigkeit bis über die kritische Temperatur, indem man fortwährend den äusseren Druck grösser als ihren Dampfdruck und schliesslich grösser als ihren kritischen Druck erhält; lässt man nun eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so bleibt die ursprünglich flüssige Masse homogen bis zu beliebiger Verdünnung; sie ist also in eine gasförmige stetig übergeführt worden. Um umgekehrt ein Gas kontinuirlich in eine Flüssigkeit überzuführen, braucht man seine Temperatur nur über die kritische zu steigern, während man seinen Druck immer kleiner als zur Kondensation erforderlich erhält, hierauf bis über den kritischen Druck

zu komprimiren und unter die kritische Temperatur abzukühlen, während man den äusseren Druck immer grösser erhält, als der Maximalspannung der Flüssigkeit entspricht; lässt man nun wiederum eine Vergrösserung des Volumens eintreten, so wird die ursprünglich gasförmige Masse inhomogen, sie entsendet Dampf und ist also als eine Flüssigkeit anzusprechen.

Die Bezeichnung „absoluter Siedepunkt" rührt von Mendelejeff[1]) her; da man aber hierunter gewöhnlich den von — 273° an gezählten Siedepunkt einer Flüssigkeit versteht, so kann sie zu Verwechslungen Anlass geben und es ist daher der Benennung „kritische Temperatur" der Vorzug zu geben, um so mehr, als sie neuerdings allgemein angenommen worden ist.

Wegen der Ergebnisse der Messungen der kritischen Daten, die man Cagniard, Andrews, Pawlewski, Dewar u. a., in neuester Zeit besonders Ramsay und Young verdankt, sei auf die sehr vollständige Zusammenstellung verwiesen, die Heilborn[2]) erbracht hat. Hier will ich nur noch einen einfachen Vorlesungsversuch erwähnen, den ich für besonders lehrreich zur Demonstration der kritischen Erscheinungen halte. Ein starkwandiges, theilweise mit flüssiger, schwefliger Säure erfülltes Glasrohr befindet sich in einem weiteren, mit Paraffin beschickten Probirrohre. Wenn man letzteres in etwas schräger Stellung seitlich mit dem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt, so dass der obere Theil des inneren Röhrchens über die kritische Temperatur der schwefligen Säure (155,4°) erhitzt wird, während der untere erheblich kälter, etwa von nicht geschmolzenem Paraffin umgeben, bleibt, so verschwindet der Meniskus. Unter diesen Bedingungen haben wir im oberen Theile des Röhrchens unzweifelhaft gasförmige, im unteren unzweifelhaft flüssige schweflige Säure, aber nirgends sieht man eine Trennungsfläche; somit zeigt dieser Anblick, wie Flüssigkeit und Gas durch den Umweg über den kritischen Punkt kontinuirlich in einander übergehen. — Man thut übrigens gut, sich bei Ausführung des Versuches durch eine Glasscheibe gegen Explosionsgefahr zu schützen.

Wenn die benutzten Substanzen nicht völlig rein sind, so wird im allgemeinen der Dampf eine andere Zusammensetzung haben, als die Flüssigkeit, und da in diesem Falle in Folge der Langsamkeit der Diffusion sich der normale Gleichgewichtszustand nur ganz allmählich einstellt, so wird, wenn man nicht sehr sorgfältig operirt, der Meniskus beim Erwärmen bei einer anderen Temperatur verschwinden, als er beim Abkühlen wieder erscheint. Einige Forscher haben sich in neuester Zeit durch solche Beobachtungen so sehr täuschen lassen, dass sie sogar die Existenz eines wohl definirten kritischen Punktes in Abrede stellten. Die exakt durchgeführten Versuche von Ramsay (Zeitschr. phys. Chem. **14.** 486, 1894), Young (Transact. of Chem. Soc. 1897, S. 446), Villard (Ann. chim. phys. [7] **10.** 387, 1897) haben jeden Zweifel beseitigt.

---

[1]) Lieb. Ann. **119.** 1 (1861).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **7.** 601 (1891); vgl. auch die Zusammenstellung von Olszewski, Phil. Mag. (5) **39.** 188 (1895).

III. Kapitel.

# Der feste Aggregatzustand[1].

**Allgemeine Eigenschaften der festen Körper.** Kondensiren wir einen im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Stoff bei genügend tiefer Temperatur — unterhalb seiner Schmelztemperatur — oder kühlen wir eine flüssige Substanz bis zu ihrem Erstarrungspunkte ab, so erscheint die Materie im festen Aggregatzustande. Mit dem flüssigen im Gegensatz zum gasförmigen hat dieser die Eigenthümlichkeit gemeinsam, dass einer Volumveränderung durch allseitigen Druck ausserordentlich grosse Kräfte widerstehen; als eine dem festen Aggregatzustande allein zukommende Eigenschaft aber ist hervorzuheben, dass auch einer Formveränderung ohne Kompression die sogenannten elastischen Kräfte entgegenwirken. Arbeit, die als Wärme wieder zum Vorschein kommt, muss bei einer Formveränderung zwar auch bei den Gasen und Flüssigkeiten in Folge ihrer inneren Reibung geleistet werden; aber bei den festen Körpern kommt noch hinzu, dass bei einer gegenseitigen (nicht zu grossen) Verschiebung der einzelnen Theile das System in einen Spannungszustand gebracht wird, welcher einem (bedeutenden) Vorrath an potentieller Energie entspricht. Hört die Wirkung der deformirenden Kräfte auf, so nimmt der Körper wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

**Schmelzpunkt und Druck.** In ähnlicher Weise, wie bei gegebener Temperatur ein Stoff nur bei einem bestimmten äusseren Drucke im flüssigen und gasförmigen Zustande koexistiren kann, ist ein fester Stoff mit seinem geschmolzenen Produkte nur bei ganz bestimmten zusammengehörigen Werthen des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht. Quantitativ finden wir den Unterschied, dass während der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur so wenig mit dem äusseren Drucke variirt, dass man für praktische Zwecke fast immer von dieser Veränderlichkeit absehen kann und lange Zeit sie nicht beachtete.

Erst 1850 wurde sie von William Thomson beim Wasser nachgewiesen, nachdem James Thomson ihre Grösse theoretisch voraus-gesagt hatte; es lässt sich nämlich der Schmelzprozess ganz ähnlich wie die Verdampfung thermodynamisch behandeln.

Die maximale Arbeit, die bei der Verflüssigung eines g einer festen Substanz gewonnen werden kann, ist offenbar gleich dem Produkt aus der Volumzunahme $V - V'$ ($V =$ spezif. Volum der verflüssigten, $V' =$ spezif. Volum der gefrorenen Substanz) und dem Drucke

---

[1]) Bei Abfassung des krystallographischen Theiles dieses Kapitels hatte ich mich der werthen Mitarbeiterschaft von Herrn Professor Dr. Pockels zu erfreuen.

$p$, bei dem beide Aggregatzustände mit einander im Gleichgewicht sind; somit wird

$$A = p\,(V - V') \text{ und } dA = dp\,(V - V').$$

Die Abnahme der Gesammtenergie $U$ ist gleich der geleisteten Arbeit $A$, vermindert um die aufgenommene Wärmemenge $r$, die sogenannte Schmelzwärme,

$$U = p\,(V - V') - r,$$

deren Aenderung mit der Temperatur (S. 9) sich (unter Vernachlässigung der sehr geringfügigen äusseren Arbeit) berechnet zu

$$-\frac{dU}{dT} = \frac{dr}{dT} = c' - c'',$$

worin $c'$ und $c''$ die spezifischen Wärmen der Substanz im flüssigen und im festen Zustande bedeuten; die spezifische Wärme des Eises beträgt 0,5, die des flüssigen Wassers 1,0, somit nimmt die Schmelzwärme des Eises pro Grad Temperaturerhöhung um 1,0—0,5 = 0,5 cal. zu.

Die Gleichung

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

nimmt also in unserem Falle die Form an

$$p\,(V - V') + r - p\,(V - V') = T\,(V - V')\frac{dp}{dT}$$

oder

$$r = T\,(V - V')\frac{dp}{dT},$$

wie auch durch direkte Anwendung der Gleichung S. 26 sich ergiebt; umgeformt wird

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\,(V - V')}{r}.$$

Einer Erhöhung des Druckes entspricht somit ein positiver Werth von $dT$, d. h. ein Steigen des Schmelzpunktes, wenn $V - V'$ positiv, d. h. wenn der Uebergang in den flüssigen Zustand mit einer Volumzunahme verbunden ist, dagegen ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn der betrachtete Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eise der Fall ist

Führt man für Wasser die Rechnung durch, so ist $T = 273^\circ$, $V = 0{,}001$ und $V' = 0{,}001091$ Liter zu setzen; die Schmelzwärme $r$ beträgt 80,3 cal., ist also einer Arbeit von

$$r = \frac{80{,}3}{24{,}25} \text{ Literatmosphären}$$

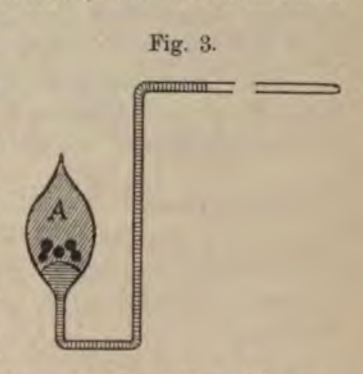
äquivalent, und somit wird

$$\frac{dT}{dp} = -\,0{,}0077^\circ,$$

d. h. einer Steigerung des äusseren Druckes um eine Atmosphäre entspricht ein Sinken des Gefrierpunktes von Wasser um 0,0077°. In der That konstatirte William Thomson (1851), dass bei einer Er-

höhung des äusseren Druckes um 8,1 und 16,8 Atmosphären die Temperatur des schmelzenden Eises von 0° auf —0,059 und —0,129° sank, während sich nach obiger Formel —0,062 und —0,127° berechnet. Dass umgekehrt bei Substanzen, welche mit Volumvermehrung sich verflüssigen, der Schmelzpunkt durch Anwendung äusseren Druckes erhöht wird, ist von Bunsen (1857) am Walrath und Paraffin gezeigt worden. Neuerdings haben Battelli[1]) und Demerliac[2]) die Thomson'sche Formel an einer Anzahl organischer Verbindungen gut bestätigt gefunden, ferner hat L. E. O. de Visser[3]) die Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck bei der Essigsäure mit sehr grosser Genauigkeit zu messen verstanden, indem er nicht, wie vorher geschehen, die zu einem bestimmten Druck gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Druck beobachtete. Der einfache, von Visser benützte Apparat, welchen er als „Manokryometer“ bezeichnet, besteht in einem grossen umgekehrten, dickwandigen Thermometer, dessen Kapillare nach aufwärts und dann horizontal gebogen ist (Fig. 3). Je nach der Temperatur des umspülenden Bades wird sich von selbst derjenige Druck herstellen, bei welchem die in $A$ befindliche, theils feste, theils flüssige Substanz mit einander im Gleichgewichte sich befindet; zur Messung dieses Druckes dient das von der mit Quecksilber beschickten Kapillare gebildete geschlossene Manometer. Visser fand so durch direkte Messung

Fig. 3.




$$\frac{dT}{dp} = 0{,}02435^{\circ},$$

während die Schmelzwärme sich zu 46,42 cal., der Schmelzpunkt $T$ zu $273 + 16{,}6 = 289{,}6^{\circ}$ und die Volumzunahme $V - V'$ zu 0,0001595 Liter ergab, woraus sich

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0242^{\circ}$$

berechnet; die Uebereinstimmung ist vorzüglich.

**Dampfdruck fester Stoffe.** Jedem festen Stoffe kommt ebenso wie einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ein bestimmter Dampfdruck zu, wenn derselbe allerdings auch häufig so ausserordentlich klein ist, dass er sich einer direkten Messung entzieht. Die Verflüchtigung eines festen Stoffes nennt man Sublimation; allmähliche Sublimation findet, wie die Verdunstung, bei einer mit der freien Atmo-

[1]) Atti del R. Ist. Ven. (3) **3.** 1886.
[2]) Compt. rend. **124.** 75 (1897).
[3]) Dissertation Utrecht, 1892; ref. Zeitschr. physik. Chem. **9.** 767 (1892).

sphäre in Berührung befindlichen festen Substanz unter allen Umständen statt, aber sie wird rapide, wenn der „Sublimationsdruck“ den Atmosphärendruck überschreitet. Liegt dieser, dem Siedepunkt flüssiger Stoffe vergleichbare Punkt unter dem Schmelzpunkt der Substanz, so wird sie, offen erhitzt, sublimiren, ohne zu schmelzen; nur wenn man die Substanz im geschlossenen Gefäss erwärmt, wird es möglich sein, sie bis auf die Schmelztemperatur zu erhitzen und so Verflüssigung zu erzielen. Gewöhnlich aber ist der Sublimationsdruck fester Substanzen beim Schmelzpunkt viel kleiner als der Atmosphärendruck.

Die „Sublimationswärme“ $s$ (Wärmemenge, die bei der Verflüchtigung von 1 g fester Substanz absorbirt wird) lässt sich auf dem gleichen Wege aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur $\frac{dp}{dT}$ und den spezifischen Volumina $V$ und $V'$ des Dampfes und der Substanz ableiten, den wir zur Berechnung der Verdampfungswärme S. 62 einschlugen, weil es für die daselbst angestellten Ueberlegungen gleichgültig ist, ob ein fester oder flüssiger Stoff verdampft; somit wird

$$s = T\frac{dp}{dT}(V - V').$$

Wegen der Kleinheit des Dampfdrucks fester Körper ist $V'$ gegen $V$ zu vernachlässigen.

Beim Schmelzpunkt ist die Sublimationswärme gleich der Schmelzwärme + Verdampfungswärme der geschmolzenen Substanz

$$s = r + l = T\frac{dp}{dT}V;$$

für die Verdampfung gilt ferner

$$l = T\frac{dP}{dT}V,$$

wenn wir mit $P$ den Dampfdruck der flüssigen Substanz in der Nähe des Schmelzpunkts bezeichnen. Die Subtraktion beider Gleichungen giebt

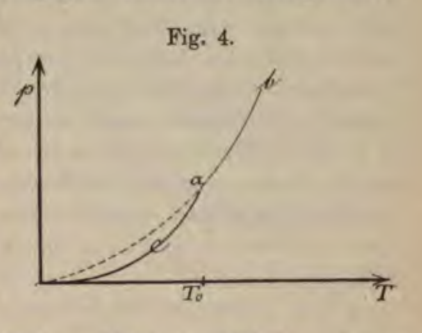
$$r = T\,V\left(\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT}\right).$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck bedeutet den Winkel, den die Druckkurven der festen und der geschmolzenen Substanz beim Schmelzpunkte bilden. Nun muss aber gleichzeitig beim Schmelzpunkte als demjenigen Punkte, in welchem feste und geschmolzene Substanz mit einander im Gleichgewichte sind, für beide Zustände der Dampfdruck der gleiche sein; andernfalls würde ein isothermer Destillationsprozess zu Stande kommen, der mit Aufzehrung desjenigen Zustandes endigte, welcher den grösseren Dampfdruck besitzt, d. h. die beiden Aggregatzustände wären nicht im Gleichgewichte. Somit kreuzen sich die Druckkurven im Schmelzpunkte $T_0$, und zwar unter dem Winkel

$$\alpha = \frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT},$$

wie es Fig. 4 zeigt; die punktirt gezeichnete Druckkurve der unterkühlten geschmolzenen Substanz hingegen bildet die stetige Fortsetzung der Druckkurve der Flüssigkeit. Vermuthlich würden sich beim absoluten Nullpunkte[1]), wenn man eine Flüssigkeit soweit unterkühlen könnte, die beiden Kurven asymptotisch schneiden. Die obigen Formeln, die W. Thomson 1851 und Kirchhoff unabhängig 1858 zum zweiten Male entwickelte, wurden durch den Versuch bewahrheitet, und zwar von Ramsay und Young 1884, sowie von W. Fischer 1886 am Wasser; ferner neuerdings von Ferche (1891) am Benzol.

Fig. 4.




Den Messungen des letzteren (Wied. Ann. **44.** 265, 1891) sind die nachstehenden Zahlen entnommen. Der Dampfdruck des festen und flüssigen Benzols nahm im Einklang mit der Theorie beim Schmelzpunkt (5,6°) den gleichen Werth (35,5 mm Hg) an. Die Messung lieferte ferner

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = 2{,}428 - 1{,}905 = 0{,}523.$$

Mit Hülfe obiger Formel berechnet sich andrerseits obiger Ausdruck aus der auf Literatmosphären reduzirten Schmelzwärme, die sich zu 30,18 cal. ergab, und indem wir nach den Gasgesetzen

$$TV = \frac{0{,}0821\,(273 + 5{,}6)^2 \,.\, 760}{35{,}5 \,.\, 78}$$

(78 = Molekulargewicht des Benzols) setzen und schliesslich die so in Atmosphären erhaltenen Drucke auf mm Hg reduziren

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{30{,}18 \,.\, 35{,}5 \,.\, 78}{24{,}25\,(273 + 5{,}6)^2 \,.\, 0{,}0821} = 0{,}541,$$

also in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Versuch.

**Der krystallisirte Zustand.** Die meisten festen Körper treten bei Kondensation aus dem gasförmigen Zustande, beim Erstarren aus dem Schmelzfluss oder bei der Ausscheidung aus Lösungen, falls nicht ungünstige Umstände die normale Bildung stören, in gesetzmässigen, polyëdrischen Formen auf: sie krystallisiren. Mit der äusseren Form stehen die sämmtlichen physikalischen Eigenschaften im engsten Zusammenhange; letztere sind ebensowohl, wie die ersteren, bedingt durch die Struktur der betreffenden Körper. Man wird demnach einen

[1]) Die wiederholt ausgesprochene Vermuthung, dass für feste oder flüssige Substanzen eine „Verdampfungsgrenze", d. h. eine Temperatur exisirt, die oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt und bei der Verdampfung aufhört, entbehrt jeder Begründung.

Krystall definiren als einen homogenen Körper, in welchem sich verschiedene, von einem seiner Punkte auslaufende Richtungen physikalisch verschieden verhalten.

Die Voraussetzung der Homogeneïtät, welche im Folgenden immer festzuhalten ist, besagt, dass die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und insbesondere für alle parallelen gleichen Richtungen gleich sind. Nur in wenigen Fällen übrigens zeigen physikalische Eigenschaften Unterschiede in parallelen, aber entgegengesetzten Richtungen. — Es ist wohl zu beachten, dass in obiger Definition eines Krystalls nicht auf die geometrische Form der Begrenzung Bezug genommen ist; diese letztere ist nur das augenfälligste Kennzeichen des krystallisirten Zustandes, welches aber nur bei ungestörter Bildung zur Entwickelung kommt.

Den krystallisirten Körpern werden die amorphen gegenübergestellt, in welchen alle Richtungen in Bezug auf sämmtliche physikalischen Eigenschaften gleichwerthig sind. Indessen ist es fraglich, ob man es hier wirklich stets mit homogenen festen Stoffen zu thun hat (vgl. weiter unten den Abschnitt über amorphe Stoffe); sollte sich dies in Zukunft allgemein bestätigen, so wäre die Krystallstruktur geradezu als charakteristisch für den festen Aggregatzustand zu betrachten.

Sind unter den von einem Punkte eines Krystalls aus gezogenen Richtungen je zwei oder mehr gleichwerthige vorhanden, so sagt man, der Krystall besitze Symmetrieeigenschaften. Die Symmetrie eines Krystalls ist für verschiedene physikalische Eigenschaften von ungleichem Grade, wie es die Natur der in Betracht kommenden physikalischen Vorgänge mit sich bringt.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass sich die niedrigste Symmetrie immer bei den Vorgängen des Wachsthums und der Auflösung der Krystalle zeigt, also vor allem in der bei ungestörtem Wachsthum auftretenden polyëdrischen äusseren Form. Daher ist die letztere, welche ja ausserdem der Beobachtung am leichtesten zugänglich ist, in erster Linie zur Charakterisirung und Eintheilung der Krystalle geeignet. — Aus den angeführten Gründen wollen wir zunächst die Gesetzmässigkeiten, welche die Form der Krystalle beherrschen, kurz betrachten.

**Grundlagen der geometrischen Krystallographie.** Bekanntlich sind normal ausgebildete Krystalle von ebenen Flächen begrenzt, welche konvexe Polyëder bilden (d. h. solche Polyëder, die von jeder Geraden höchstens in zwei Punkten geschnitten werden). Es folgt aus der Definition eines Krystalles als homogenen Körpers, dass gleichgerichtete Ebenen gleichwerthig sind, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei einer Ebene hier zwei Seiten zu unterscheiden sind, also zwei Begrenzungsebenen nur dann als gleichgerichtet gelten, wenn die Richtung der äusseren Normalen übereinstimmt. Man darf daher

bei der Untersuchung der Form eines Krystalles die Begrenzungsebenen parallel mit sich selbst beliebig verschoben denken, was im Folgenden immer im Auge zu behalten ist.

Die erste Grundlage der geometrischen Krystallographie ist das (schon 1669 von Steno entdeckte) Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel, welches besagt, dass die Neigung zweier bestimmter Krystallflächen gegen einander bei einer und derselben Substanz, gemessen bei derselben Temperatur, unveränderlich ist, also unabhängig von der Grösse und Ausbildung der Flächen.

Die reichen in der Krystallmessung mittels des Reflexionsgoniometers gewonnenen Erfahrungen haben gelehrt, dass dieses Gesetz insofern nur annähernde Gültigkeit besitzt, als selbst an guten Krystallen derselben chemisch reinen Substanz, die sich unter scheinbar gleichen Umständen gebildet haben, sowie sogar an einem und demselben Krystall korrespondirende Winkel Schwankungen von nicht selten über $0{,}5^{0}$ unterworfen sind.

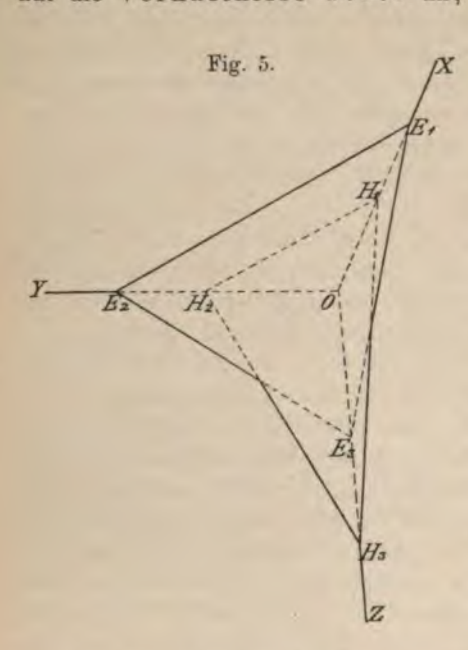
Unter einer Zone versteht man die Gesammtheit aller Flächen, welche sich in parallelen Kanten schneiden; die gemeinsame Richtung der letzteren heisst die Zonenaxe. Eine Zone ist bestimmt durch irgend zwei ihrer Flächen. Weiss man umgekehrt von einer Krystallfläche, dass sie in zwei gegebenen Zonen liegt, so ist sie vollständig bestimmt, denn sie ist dann parallel den beiden Zonenaxen, also zwei sich schneidenden Geraden. — Die Erfahrung hat nun zu dem nachstehenden, 1826 von F. E. Neumann ausgesprochenen Satze geführt, welcher als Gesetz der Zonen bezeichnet wird und das eigentliche krystallographische Grundgesetz bildet: Alle Flächen, die an einem Krystall auftreten können, stehen unter einander im Zonenverbande; oder mit anderen Worten: Aus irgend vier Flächen, von denen keine drei in einer Zone liegen, kann man alle anderen möglichen Krystallflächen durch Zonen ableiten.

Hiernach würden an einem Krystall zwar unendlich viele Begrenzungsflächen auftreten können, aber es kann doch keineswegs jede beliebige Ebene eine Fläche des Krystalls sein. Wir werden sogleich zwei andere Formen des betrachteten Gesetzes zu erwähnen haben, welche dies noch deutlicher hervortreten lassen. — Bei dem obigen Gesetze der Zonen ist zu bedenken, dass es den Zonenverband für alle möglichen Krystallflächen fordert; die an einem einzelnen Krystall wirklich vorhandenen Flächen brauchen darum nicht in vollständigem Zonenverbande zu stehen. —

Um die Lage der Begrenzungsflächen eines Krystalls bequem, d. h. durch Zahlen angeben zu können, kann man dieselbe auf irgend ein mit dem Krystall fest verbundenes Koordinatensystem beziehen. Man wählt nun aus einem bald zu erläuternden Grunde zu Koordinatenebenen irgend drei nicht in einer Zone liegende Krystallflächen (z. B. solche, die durch vorherrschendes Auftreten oder Spaltbarkeit

ausgezeichnet sind), und somit zu Koordinatenaxen drei Krystallkanten (nämlich die Schnittlinien jener drei Krystallflächen, $OX$, $OY$, $OZ$ in Fig. 5); dieses Koordinatensystem wird im allgemeinen ein schiefwinkliges sein. Die Lage irgend einer vierten Krystallfläche ($E_1 E_2 E_3$) ist dann durch die Abschnitte ($OE_1$, $OE_2$, $OE_3$) bestimmt, welche sie auf den Koordinatenaxen erzeugt; denn sind $a$, $b$, $c$ diese Abschnitte, so ist $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$ die Gleichung der Ebene. Da es sich nur um die Richtung der Begrenzungsebenen handelt, so kommt es nur auf die Verhältnisse $a:b:c$ an, welche bei der Parallelverschiebung der Ebene konstant bleiben. Man pflegt nun die Axenabschnitte $a$, $b$, $c$ irgend einer, nicht mit zwei der Koordinatenebenen (Fundamentalflächen) in einer Zone liegenden Fläche („Einheitsfläche") als Einheiten zu wählen, d. h. die Abschnitte aller andern Krystallflächen durch diese auszudrücken. Diese „Axeneinheiten" $a$, $b$, $c$ werden im allgemeinen ungleich sein und in irrationalen Verhältnissen zu einander stehen. Sind nun $ma$, $nb$, $pc$ die Axenabschnitte (Parameter) irgend einer fünften Krystallfläche ($H_1 H_2 H_3$ in Fig. 5), so nennt man drei Zahlen $h$, $k$, $l$, die proportional $\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p}$ sind, die Indices der letzteren, und nach Festlegung der Fundamentalflächen und Einheitsfläche wird jede weitere Ebene der Richtung nach durch das Verhältniss dieser drei Zahlen, z. B. $h:k:l$, bestimmt. Es ist nun leicht zu zeigen, dass das Gesetz der Zonen zur Folge hat, dass die Verhältnisse der Indices aller an einem Krystalle möglichen Begrenzungsflächen rationale Zahlen sind. Dieses (im Prinzip schon 1781 von Hauy aufgestellte) Gesetz der rationalen Indices gilt natürlich für jede beliebige Wahl der Fundamentalflächen und der Einheitsfläche (sofern dieselben nur Krystallflächen sind). Den in $h$, $k$, $l$ willkürlichen gemeinsamen Faktor wählt man so, dass $h$, $k$, $l$ die kleinstmöglichen ganzen Zahlen werden; für eine Fläche, welche einer bezw. zwei Koordinatenaxen parallel ist, werden ein bezw. zwei Indices gleich Null. Es ist hervorzuheben, dass $h$, $k$, $l$ in weitaus den meisten Fällen die niedrigsten ganzen Zahlen (vorherrschend 0, 1, 2, 3, 4) sind, und gerade hierdurch erhält das Gesetz der rationalen Indices erst seine Bedeutung; denn durch hinreichend grosse

Fig. 5.



ganze Zahlen könnte man ja die Indices mit der den Winkelmessungen entsprechenden Genauigkeit auch dann darstellen, wenn sie in Wahrheit irrational wären.

Die Berechnung der Indices aus Winkelmessungen ergiebt zunächst meist irrationale Verhältnisse der ersteren; nach dem eben erwähnten Erfahrungssatze wird man aber selten im Zweifel sein, welche ganzen Zahlen, deren Verhältnisse jenen irrationalen Werthen nahe kommen, man als wahre Indices anzusehen hat. Im allgemeinen sind zur Bestimmung der Indices einer Fläche zwei Winkelmessungen erforderlich (vergl. auch den Abschnitt über „Bestimmung der kryst. Symmetrie", S. 93); ist aber eine Zone bekannt, welcher die Fläche angehört, so genügt eine Winkelmessung, und kennt man noch eine zweite die Fläche enthaltende Zone, so sind die Indices ganz ohne Messung eines Winkels angebbar. Da dieser letztere Fall bei der Bestimmung von Krystallen sehr häufig vorkommt, mag das dabei einzuschlagende Verfahren nachstehend näher erläutert werden. Hierzu ist zunächst die Bestimmungsweise von Kantenrichtungen zu betrachten. Man kann aus irgend vier Krystallkanten (drei „Fundamentalkanten" und einer „Einheitskante") alle übrigen möglichen gemäss dem Gesetz der Zonen dadurch ableiten, dass man successive die Schnittlinien von Ebenen, die je zwei schon bekannte Kanten verbinden, aufsucht. Sind nun $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ die auf die Fundamentalkanten bezogenen Koordinaten eines Punktes der Einheitskante, und $\alpha\xi$, $\beta\eta$, $\gamma\zeta$ diejenigen eines Punktes irgend einer fünften Krystallkante, so folgt aus dem soeben erwähnten Satze, dass die Verhältnisse $\xi:\eta:\zeta$ rational sind. Man nennt $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die Indices der Kante oder Zone und bezeichnet letztere durch das Symbol $[\xi, \eta, \zeta]$. Wählt man nun als Fundamentalkanten die Schnittlinien der Fundamentalflächen, als Einheitskante die Resultante aus den Axeneinheiten $a$, $b$, $c$, so dass $\alpha:\beta:\gamma = a:b:c$ wird, so ist der Ausdruck dafür, dass eine Fläche $h$, $k$, $l$ durch eine Kante $[\xi, \eta, \zeta]$ geht oder in einer Zone $[\xi, \eta, \zeta]$ liegt, die Relation:

$$h\xi + k\eta + l\zeta = 0.$$

Hieraus ist ersichtlich, wie die Indices einer in zwei gegebenen Zonen liegenden Fläche oder diejenigen der Schnittkante zweier gegebener Flächen durch Auflösung zweier linearer Gleichungen zu berechnen sind, und damit auch zugleich, wie das Gesetz der rationalen Indices aus dem Gesetze der Zonen folgt.

Eine dritte, von Gauss (1831) herrührende Ausdrucksweise des krystallographischen Grundgesetzes ist das Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse, welches besagt, dass zwischen vier Krystallflächen, die in einer Zone, oder vier Krystallkanten, die in einer Ebene liegen, die Beziehung besteht, dass ihr Doppelverhältniss rational ist. (Man versteht unter dem Doppelverhältniss von vier solchen Geraden oder Ebenen $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ folgenden, aus den Sinus der von ihnen eingeschlossenen Winkel gebildeten Quotienten:

$$\frac{\sin(\alpha, \gamma)}{\sin(\beta, \gamma)} : \frac{\sin(\alpha, \delta)}{\sin(\beta, \delta)}.$$

Dass dieser Quotient nun für Flächen und Kanten eines Krystalls rational sein muss, folgt leicht nach den Grundsätzen der projektiven Geometrie aus dem Gesetz der Zonen oder demjenigen der rationalen Indices.) Zufolge dieser Beziehung ist durch drei Flächen einer Zone oder drei Kanten in einer Ebene die Gesammtheit der in jener Zone oder Ebene liegenden Flächen oder Kanten, die am Krystall auftreten können, völlig bestimmt. Indem man das Doppelverhältniss von vier in einer Zone liegenden Flächen durch ihre Indices ausdrückt, gelangt man zu Formeln, welche für die Krystallberechnung von fundamentaler Wichtigkeit sind, da sie die Lösung der beiden folgenden Aufgaben liefern: 1. wenn die Indices von vier Flächen einer Zone und zwei von den sechs Winkeln zwischen diesen Flächen gegeben sind, die übrigen vier Winkel zu berechnen; 2. wenn die Winkel zwischen vier Flächen einer Zone und die Indices dreier von ihnen gegeben sind, die Indices der vierten Fläche zu finden [1]).

Um die geometrische Form eines Krystalls zu beschreiben, muss man, wie nach dem Vorhergehenden klar ist, angeben: 1. die drei Winkel zwischen den Fundamentalkanten oder zwischen den Fundamentalflächen, 2. die Längenverhältnisse der Axeneinheiten, 3. die Indices der vorhandenen Krystallflächen (oder Kanten). Die unter 1. und 2. genannten Bestimmungsstücke, die sogenannten Axenelemente oder geometrischen Konstanten des Krystalls, sind im allgemeinen charakteristisch für die krystallisirte Substanz (vgl. S. 83 ff.). Die Wahl derselben ist, wie schon oben bemerkt, in gewissem Grade willkürlich; man wird dabei aber, ausser dem krystallographischen Grundgesetz, die Symmetrieverhältnisse des Krystalls zu berücksichtigen haben (s. w. u. S. 81).

Die Symmetrie der Krystalle kommt, wie Hauy zuerst bemerkte, schon in ihrer Begrenzung dadurch zur Geltung, dass an ungestört entwickelten Krystallen verschieden gerichtete, in gesetzmässiger Weise korrespondirende Flächen immer gleichzeitig und mit gleicher physikalischer Beschaffenheit (Glanz, Streifung etc.) auftreten. Weit sicherer sind die Symmetrieverhältnisse durch Winkelmessungen zu konstatiren; denn die Winkel zwischen zwei Paaren von gleichwerthigen Flächen müssen natürlich gleich sein. Soll die Symmetrie auch im äusseren Anblick des Krystallpolyëders anschaulich zum Ausdruck kommen, so muss man die Flächen derart parallel mit sich selbst verschoben denken, dass alle gleichwerthigen Flächen von einem und demselben festen Punkte im Innern des Krystalls gleichen Abstand haben. Diese ideale Ausbildung, welche in der Natur nur unter ausnahmsweise günstigen Umständen vorkommt, wird immer vorausgesetzt, wenn man von der Symmetrie eines Krystallpolyëders spricht. Für

[1]) Vgl. z. B. Th. Liebisch, Geometrische Krystallographie. Leipzig 1881. Kap. IV.

später sei hier gleich bemerkt, dass man die Gesammtheit aller gleichwerthigen Krystallflächen eine einfache Krystallform nennt im Gegensatze zu einer Kombination, d. h. einem aus ungleichwerthigen Flächen gebildeten Krystallpolyëder. Eine einfache Krystallform braucht keineswegs ein geschlossenes Polyëder zu sein, sondern kann auch z. B. aus einem Paar paralleler Ebenen oder sogar nur aus einer einzigen Ebene bestehen.

**Eintheilung der Krystalle nach der Symmetrie.** Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung der Symmetrieeigenschaften, welche ein Krystallpolyëder besitzen kann.

Die Symmetrie kann durch das Vorhandensein der folgenden drei Arten von Symmetrieelementen bedingt sein: 1. eines Centrums der Symmetrie; 2. einer oder mehrerer Symmetrieaxen; 3. einer oder mehrerer Symmetrieebenen. Diese Symmetrieelemente haben folgende Bedeutung für die Krystallstruktur und die geometrische Form.

Ein Centrum der Symmetrie ist vorhanden, wenn je zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwerthig sind. Das Krystallpolyëder ist dann von Paaren paralleler Ebenen begrenzt, welche (bei idealer Ausbildung) von einem festen Punkte gleichen Abstand besitzen.

Eine Symmetrieaxe ist dadurch charakterisirt, dass durch eine Drehung um einen aliquoten Theil von 360° um diese Axe jede Richtung in eine gleichwerthige übergeführt wird, also auch das Krystallpolyëder mit sich selbst zur Deckung kommt. Ist $\frac{1}{n} \cdot 360^0$ der kleinste hierzu erforderliche Drehungswinkel, so wird die Symmetrieaxe $n$-zählig genannt. Je nachdem ihre beiden entgegengetzten Richtungen deckbar gleich sind oder nicht, heisst sie zweiseitig oder einseitig; unter den einseitigen Axen sind wieder drei Arten zu unterscheiden, je nachdem die an ihren beiden Enden liegenden Flächengruppen direkt oder erst nach einer Drehung der einen spiegelbildlich gleich oder überhaupt ganz verschieden sind, in welchem letzteren Falle die Symmetrieaxe polar genannt wird. — Aus dem krystallographischen Grundgesetze ergiebt sich unter anderem, dass eine Symmetrieaxe stets eine mögliche Krystallkante, und die zu ihr senkrechte Ebene eine mögliche Krystallfläche ist, ferner, dass nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieaxen möglich sind.

Eine Symmetrieebene ist eine Ebene, in Bezug auf welche je zwei gleichwerthige Richtungen wie Bild und Spiegelbild zu einander liegen, und welche somit das Krystallpolyëder in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften theilt. Man erkennt leicht, dass eine Symmetrieebene immer einer möglichen Krystallfläche parallel ist.

Wenn mehrere Symmetrieelemente in gewissen Kombinationen zugleich vorhanden sind, so kann dadurch das Vorhandensein noch anderer Symmetrieelemente bedingt sein; man nennt dann diejenigen Symmetrieelemente, welche die übrigen schon zur Folge haben, die erzeugenden. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist der Satz, dass ein

Centrum der Symmetrie, eine Symmetrieebene und eine zu letzterer senkrechte geradzählige Symmetrieaxe drei Symmetrieelemente sind, von denen je zwei das dritte mit Nothwendigkeit bedingen.

Einfache Krystallformen, welche mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können und somit weder ein Centrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, nennt man nach Marbach in sich gewendet; eine solche Krystallform und die ihr spiegelbildlich gleiche werden als enantiomorphe Formen (Naumann) bezeichnet und als rechte und linke Form unterschieden. Da solche Formen von hoher theoretischer Bedeutung für die Stereochemie geworden sind, so sei eine Abbildung von zwei spiegelbildlich gleichen, aber nicht kongruenten Quarzkrystallen gebracht[1]).

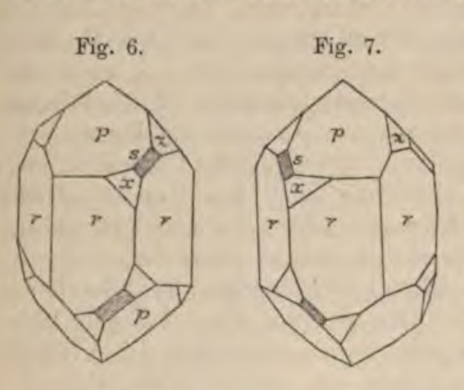


Fig. 6. Fig. 7.

Nach den verschiedenen möglichen Kombinationen von erzeugenden Symmetrieelementen ergiebt sich eine (unten näher zu betrachtende) Eintheilung der krystallisirten Körper in 32 Gruppen[2]). Von diesen Gruppen, deren jede durch besondere Symmetrieeigenschaften charakterisirt ist, werden diejenigen in ein Krystallsystem zusammengefasst, welche sich auf ein und dasselbe krystallographische Axensystem beziehen lassen. Unter einem krystallographischen Axensystem versteht man ein System von Koordinatenaxen, welches einerseits dem Gesetze der rationalen Indices genügt, d. h. möglichen Krystallkanten parallel ist, und welches andererseits auch die Symmetrieverhältnisse des Krystalls zum Ausdruck bringt, indem es durch dieselben Operationen, die irgend eine Richtung in eine gleichberechtigte überführen, mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. In Bezug auf ein solches Axensystem erhalten demnach alle gleichwerthigen Flächen Indices, die sich nur durch die Reihenfolge und Vorzeichen unterscheiden; man kann daher eine einfache Krystallform kurz durch Angabe der Indices irgend einer ihrer Flächen bezeichnen, welche man zum Unterschiede vom Symbol der einzelnen Fläche dann in runde Klammern einschliesst. (Ueber die zahlreichen anderen Symbole für Krystallformen, welche man eingeführt hat, vgl. die Lehrbücher der Krystallographie).

---

[1]) Nach Bodländer, Lehrbuch der Chemie, S. 427. Stuttgart 1896.

[2]) Dieselbe ist entwickelt von J. F. C. Hessel 1830, A. Bravais 1850, A. Gadolin 1867, P. Curie 1884, B. Minnigerode 1886; eine ausführliche Darstellung findet sich in Th. Liebisch's „Physikalischer Krystallographie" (Leipzig 1891), p. 3—50, ferner in dem Werke von A. Schoenfliess, „Krystallsysteme und Krystallstruktur" (Leipzig 1891).

Bevor wir uns zur Aufzählung der 32 Gruppen und der einer jeden angehörenden Krystallformen wenden, müssen wir uns noch gewisse geometrische Beziehungen vergegenwärtigen, welche zwischen den einfachen Formen der zu demselben Krystallsystem gehörigen Gruppen bestehen. Da nämlich die Symmetrieelemente der niedriger symmetrischen Gruppen jedes Systems einen Theil der Symmetrieelemente der höchst symmetrischen Gruppe desselben Systems bilden, so kann man aus den einfachen Formen der letzteren (holoëdrischen) Gruppe diejenigen aller übrigen Gruppen geometrisch dadurch ableiten, dass man die Hälfte oder drei Viertel oder sieben Achtel von den Flächen der holoëdrischen Formen nach bestimmten Gesetzen verschwinden lässt; die so gewonnenen Formen nennt man hemiëdrische bezw. tetartoëdrische oder ogdoëdrische. Diejenigen hemiëdrischen, tetartoëdrischen und ogdoëdrischen Krystalle, welche eine einzige polare Symmetrieaxe besitzen, heissen hemimorph. — Es ist zu beachten, dass nicht alle einfachen Formen der hemiëdrischen und tetartoëdrischen Gruppen von den entsprechenden holoëdrischen Formen geometrisch verschieden sind; so treten z. B. das Hexaëder und Dodekaëder in allen Gruppen des regulären Systems auf. Die niedere Symmetrie solcher Krystalle ist aber immer an ihrem physikalischen Verhalten zu erkennen, vor allem an der Lage und Gestalt der Aetzfiguren auf ihren Flächen (vgl. S. 88). — Die Bezeichnung der hemiëdrischen Formen geschieht durch Vorsetzen gewisser griechischer Buchstaben ($\varkappa$, $\pi$, $\gamma$, $\tau$, $\rho$) vor die Symbole der holoëdrischen Formen, aus denen sie ableitbar sind; bei den tetartoëdrischen Formen setzt man zwei solche Buchstaben, da dieselben immer durch kombinirte Anwendung zweier Arten von Hemiëdrie erhalten werden können. Die korrelaten, d. h. sich zu einer holoëdrischen Form ergänzenden hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen Formen, welche nur in dem Falle, wo sie enantiomorph sind, geometrisch, immer aber physikalisch verschieden sind, erhalten dann Symbole, die sich nur durch Vorzeichen oder Stellung der Indices unterscheiden. — In der nachstehenden Uebersicht der 32 Gruppen werden für die Symmetrieelemente folgende abgekürzte Bezeichnungen angewendet: für ein Centrum der Symmetrie $C$; für $m$ gleichberechtigte $n$-zählige zweiseitige Symmetrieaxen $m\,L_n$ (wobei die inversen Richtungen mitgezählt werden, so dass also $m$ mindestens $= 2$ ist); für $m$ gleichberechtigte einseitige Symmetrieaxen und ihre inversen $m\,L_n$, $m\,l_n$ bezw. $m\,L_n^*$, $m\,l_n^*$ oder $m\,\overline{L}_n$, $m\,\overline{l}_n$, je nachdem sie einseitig erster oder zweiter Art oder polar sind; endlich für eine Symmetrieebene, die auf keiner Symmetrieaxe senkrecht steht, das Zeichen $P$ und für eine solche, die auf einer $n$-zähligen Axe senkrecht steht, das Zeichen $P_n$. Ungleichwerthige Symmetrieaxen oder Symmetrieebenen derselben Art sollen durch Accente unterschieden werden. Von den einfachen Krystallformen der niedriger symmetrischen Gruppen sollen nur diejenigen angegeben werden, welche sich von den entsprechenden holoëdrischen Formen auch geometrisch unterscheiden; ferner brauchen die Formen der hemimorphen Gruppen nicht besonders erwähnt zu werden, da es bei diesen klar ist, dass sie durch Fortlassen der an einem Ende der polaren Axe gelegenen Flächen aus den holoëdrischen Formen erhalten werden. Diejenigen Gruppen, für welche Beispiele noch nicht bekannt sind, werden ohne Angabe der Formen in Klammern aufgeführt; bei den übrigen wird auch eine Anzahl der wichtigsten ihnen angehörenden Mineralien und künstlich dargestellten Substanzen angegeben.

## I. Reguläres System.

Krystallographisches Axensystem: Drei gleiche auf einander senkrechte Axen (den Kanten des Hexaëders parallel).

1. Holoëdrie. $C$; $6\,L_4$, $8\,L_3$, $12\,L_2$; $3\,P_4$, $6\,P_2$.

Hexakisoktaëder $(h\,k\,l)$, $h > k > l$; Triakisoktaëder $(h\,h\,l)$; Ikositetraëder $(h\,l\,l)$; Tetrakishexaëder $(h\,k\,0)$; Oktaëder $(1\,1\,1)$; (Rhomben-)Dodekaëder $(1\,1\,0)$; Hexaëder $(1\,0\,0)$.

Beispiele: P, Si, Fe, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt; PbS, $Ag_2S$; $As_2O_3$,

$Sb_2O_3$; NaCl, AgCl, AgBr, $CaF_2$, $K_2PtCl_6$; $Fe_3O_4$, $MgAl_2O_4$ und andere Spinelle, Granat, Analcim, Perowskit, Sodalith etc.

2. Tetraëdrische Hemiëdrie. $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$; $6P$.

Hexakistetraëder $\varkappa(hkl)$; Deltoiddodekaëder $\varkappa(hhl)$; Triakistetraëder $\varkappa(hll)$; Tetraëder $\varkappa(111)$.

Beispiele: Diamant; ZnS als Zinkblende, Fahlerz; Boracit; Helvin.

3. Plagiëdrische Hemiëdrie. $6L_4$, $8L_3$, $12L_2$.

Pentagonikositetraëder $\gamma(hkl)$.

Beispiele: $Cu_2O$; KCl, $(NH_4)Cl$.

4. Pentagonale Hemiëdrie. $C$; $6L_2$, $4L_3{}^*$, $4l_3{}^*$; $3P_2$.

Dyakisdodekaëder $\pi(hkl)$, Pentagondodekaëder $\pi(hk0)$.

Beispiele: $FeS_2$ (als Eisenkies), $CoAs_2$ etc.; $SnJ_4$; Alaune.

5. Tetartoëdrie. $6L_2$, $4\bar{L}_3$, $4\bar{l}_3$.

Tetraëdrische Pentagondodekaëder $\varkappa\pi(hkl)$; die übrigen Formen wie in 2, ausser den $(hk0)$, welche in die Pentagondodekaëder zerfallen.

Beispiele: $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$; $Na_3SbS_4 + 9H_2O$; $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3$.

## II. Hexagonales System.

Krystallographisches Axensystem: Eine Hauptaxe und drei auf ihr senkrechte, Winkel von 120° mit einander bildende, gleichwerthige Nebenaxen. Eine Fläche erhält vier Indices $ihkl$, von denen aber die drei auf die Nebenaxen bezüglichen durch die Relation $i + h + k = 0$ mit einander verbunden sind.

6. Holoëdrie. $C$; $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$; $P_6$, $3P_2$, $3P_2'$.

Dihexagonale Pyramiden $(ihkl)$, $i > h$, $-k = \bar{k} = i + h$; hexagonale Pyramiden 1. Ordnung $(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $(i.i.2\bar{i}.l)$; dihexagonale Prismen $(ihk0)$; hexagonales Prisma 1. Ordnung $(10\bar{1}0)$ und 2. Ordnung $(11\bar{2}0)$; Basis $(0001)$.

Beispiele: Beryll, Milarit.

7. Hemimorphe Hemiëdrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$; $3P$, $3P'$.

Beispiele: ZnO; ZnS (als Wurtzit), CdS (Greenockit), AgJ.

8. Trapezoëdrische Hemiëdrie. $2L_6$, $6L_2$, $6L_2'$.

Beispiele: d-Bleiantimonyltartrat + $KNO_3$, d-Baryumantimonyltartrat + $KNO_3$.

9. Pyramidale Hemiëdrie. $C$; $L_6$, $l_6$; $P_6$.

Hexagonale Pyramiden 3. Ordnung $\pi(ihkl)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung $\pi(ihk0)$.

Beispiele: $Ca_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(PO_4)_3$, $Pb_5Cl(AsO_4)_3$, $Pb_5Cl(VdO_4)_3$.

10. Erste hemimorphe Tetartoëdrie. $\bar{L}_6$, $\bar{l}_6$.

Beispiele: Nephelin, $KLiSO_4$, d-Strontium- und d-Bleiantimonyltartrat.

[11. Sphenoidische Hemiëdrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$; $P_3$, $3P$.]

[12. Sphenoidische Tetartoëdrie. $L_3$, $l_3$; $P_3$.]

13. Rhomboëdrische Hemiëdrie. C; $2L_3$, $3L_2$, $3l_2$; $3P_2$.

Skalenoëder $\rho(ihkl)$, Rhomboëder $\rho(i0\bar{i}l)$.

Beispiele: P, Te, As, Sb, Bi, Mg, Pd, Os; $H_2O$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$, $Mg(OH)_2$; $NaNO_3$, $CaCO_3$ (als Kalkspath), $MgCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$, $MnCO_3$; Eudialyt, Chabasit etc.

14. Zweite hemimorphe Tetartoëdrie (Hemimorphie der Gruppe 13). $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$; $3P$.

Beispiele: $KBrO_3$, $Ag_6Sb_2S_6$ und $Ag_6As_2S_6$ (Rothgültigerz), Turmalin; $NaLiSO_4$; Tolylphenylketon $C_{14}H_{12}O$.

15. Trapezoëdrische Tetartoëdrie. $2L_3$, $3\bar{L}_2$, $3\bar{l}_2$.

Trigonale Trapezoëder $\rho\tau(ihkl)$; Rhomboëder (1. Art) $\rho\tau(i0\bar{i}l)$; trigonale Pyramiden $\rho\tau(i.i.2\bar{i}.l)$; ditrigonale Prismen $\rho\tau(ihk0)$, trigonale Prismen $\rho\tau(11\bar{2}0)$.

Beispiele: $SiO_2$ (als Quarz); HgS; $K_2S_2O_6$, $PbS_2O_6 + 4H_2O$, $SrS_2O_6 + 4H_2O$, $CaS_2O_6 + 4H_2O$; Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Maticostearopten $C_{10}H_{16}O$.

16. Rhomboëdrische Tetartoëdrie. $C$; $L_3^*$, $l_3^*$.

Rhomboëder 3. Ordnung $\rho\pi(ihkl)$, 1. Ordnung $\rho\pi(i0\bar{i}l)$ und 2. Ordnung $\rho\pi(i.i.2\bar{i}.l)$; hexagonale Prismen 3. Ordnung $\rho\pi(ihk0)$.

Beispiele: $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomit); Titaneisenerz; $H_2CuSiO_4$, $Zn_2SiO_4$, $Be_2SiO_4$.

17. Ogdoëdrie. $\bar{L}_3$, $\bar{l}_3$. Hemimorphie von 15. oder 16.

Beispiel: $NaJO_4 + 3H_2O$.

## III. Tetragonales System.

Krystallographisches Axensystem: Eine Hauptaxe (auf die sich der dritte Index bezieht), zwei auf ihr und auf einander senkrechte, unter einander gleiche Nebenaxen.

18. Holoëdrie. $C$; $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$; $P_4$, $2P_2$, $2P_2'$.

Ditetragonale Pyramiden $(hkl)$, tetragonale Pyramiden 1. Ordnung $(hhl)$ und 2. Ordnung $(h0l)$; ditetragonale Prismen $(hk0)$, tetragonales Prisma 1. Ordnung $(110)$ und 2. Ordnung $(100)$; Basis $(001)$.

Beispiele: B, Sn; $SnO_2$, $TiO_2$ (Rutil und Anatas), $ZrSiO_4$; $Hg_2Cl_2$, $HgJ_2$, $Hg(CN)_2$; $MgPt(CN)_6 + 7H_2O$; $NiSO_4 + 6H_2O$; $KH_2PO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, $Pb_2Cl_2CO_3$; Vesuvian, Melilith, Gehlenit, Apophyllit.

19. Hemimorphe Hemiëdrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$; $2P$, $2P'$.

Beispiele: Jodsuccinimid $C_4H_4O_2NJ$, Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$.

20. Trapezoëdrische Hemiëdrie. $2L_4$, $4L_2$, $4L_2'$.

Tetragonale Trapezoëder $\tau(hkl)$.

Beispiele: Guanidincarbonat, Strychninsulfat, $NiSO_4 + 6H_2O$.

21. Pyramidale Hemiëdrie. $C$; $L_4$, $l_4$; $P_4$.

Tetragonale Pyramiden 3. Ordnung $\pi(hkl)$ und Prismen 3. Ordnung $\pi(hk0)$.

Beispiele: $CaWO_4$, $PbMoO_4$; Skapolith; Erythrit $C_4H_{10}O_4$.

22. Hemimorphe Tetartoëdrie. $\bar{L}_4$, $\bar{l}_4$.

Beispiel: d-Baryumantimonyltartrat.

23. Sphenoidische Hemiëdrie. $2L_2$, $4L_2$; $2P$.

Tetragonale Disphenoide $\varkappa(hkl)$ und Sphenoide $\varkappa(hhl)$.

Beispiele: $CuFeS_2$ (Kupferkies); $CH_4N_2O$ (Harnstoff); $KH_2PO_4$.

[24. Sphenoidische Tetartoëdrie. $L_2^*$, $l_2^*$.]

## IV. Rhombisches System.

Krystallographisches Axensystem: Drei ungleiche auf einander senkrechte Axen.

25. Holoëdrie. $C$; $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$; $P_2$, $P_2'$, $P_2''$.

Rhombische Pyramiden $(hkl)$; Prismen $(hk0)$, $(h0k)$ und $(0hk)$; Flächenpaare $(100)$, $(010)$ (Pinakoide) und $(001)$ (Basis).

Theils in dieser, theils in Gruppe 28 krystallisirt die grosse Mehrzahl der Mineralien und namentlich der künstlich dargestellten Substanzen. Einige Beispiele sind: S, J; $HgCl_2$, $HgJ_2$; $FeS_2$ (Markasit), $Cu_2S$, $Sb_2S_3$; $TiO_2$ (Brookit); $BaCO_3$, $CaCO_3$ (Aragonit), $SrCO_3$, $PbCO_3$; $KNO_3$,

$AgNO_3$; $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$; $K_2SO_4$; $Mg_2SiO_4$, $Fe_2SiO_4$; Topas, Andalusit; $MgSiO_3$.

26. Hemimorphie. $\overline{L}_2$, $\overline{l}_2$; $P$, $P'$.

Beispiele: $Zn_2(OH)_2SiO_3$, $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$; Resorcin $C_6H_6O_2$, Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

27. Hemiëdrie. $2L_2$, $2L_2'$, $2L_2''$.

Rhombische Sphenoide $\varkappa$ $(h\,k\,l)$.

Beispiele: $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$; d-Kaliumantimonyltartrat, Weinstein, d-Kalium- und Ammoniumnatriumtartrat, Asparagin, Mykose etc.

## V. Monoklines System.

Krystallographisches Axensystem: Zwei schiefwinklige und eine auf deren Ebene senkrechte Axe (Orthoaxe, auf die sich der mittlere Index bezieht), alle drei ungleich.

28. Holoëdrie. $C$; $L_2$, $l_2$; $P_2$.

Prismen $(h\,k\,l)$, $(h\,k\,0)$, $(0\,k\,l)$; Flächenpaare aus der Zone der Orthoaxe $(h\,0\,l)$, speziell Orthopinakoid $(1\,0\,0)$ und Basis $(0\,0\,1)$; Klinopinakoid $(0\,1\,0)$.

Beispiele äusserst zahlreich; u. A.: S (zwei Modifikationen) Se; AsS; $As_2O_3$, $Sb_2O_3$; $NaCl + 2H_2O$; $KClO_3$, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, $BaCa(CO_3)_2$, $2CuCO_3 + H_2CuO_2$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $CaSO_4 + 2H_2O$ (Gyps), $FeSO_4 + 7H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ und isomorphe, $Na_2Ca(SO_4)_2$; $PbCrO_4$, $(MnFe)WO_4$ (Wolframit); $Fe_4(PO_4)_2 + 8H_2O$; $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$; $CaSiO_3$ (Wollastonit), Augit, Hornblende, Euklas, Epidot, Orthit, Datolith, Orthoklas, Glimmer, Titanit, Heulandit, Harmotom etc. Die meisten organischen Verbindungen, z. B. Oxalsäure, Monokaliumoxalat, Salicylsäure, Naphthalin, Anthracen.

29. Hemimorphie. $\overline{L}_2$, $\overline{l}_2$.

Beispiele: Weinsäure, Quercit, Rohrzucker, Milchzucker etc.

30. Hemiëdrie. $P$.

Beispiel: Skolezit.

## VI. Triklines System.

Krystallographisches Axensystem: Drei schiefwinklige und ungleiche Axen.

31. Holoëdrie. $C$.

Sämmtliche einfache Formen sind nur Flächenpaare.

Beispiele: $B(OH)_3$; $CuSO_4 + 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $CaS_2O_3 + 6H_2O$; $MnSiO_3$, $Al_2SiO_5$ (Disthen), Axinit, Mikroklin, Albit und Anorthit; Traubensäure $C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

32. Hemiëdrie. Kein Symmetrieelement.

Beispiel: d-Monostrontiumtartrat $Sr(HC_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$.

Man kann zu den 32 Gruppen auch ohne Voraussetzung des Gesetzes der rationalen Indices gelangen, indem man nur vom Begriff der Homogeneïtät ausgeht. Diese Betrachtungsweise wird in den Theorien der Krystallstruktur[1]) durchgeführt, die auf der Molekularanschauung beruhen und demgemäss eine Anordnung der Mole-

[1]) Frankenheim 1835, Bravais 1850, Camille Jordan 1868, Sohncke 1876, Fedorow 1890 und besonders ausführlich Schoenfliess, Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig 1891.

küle eines Krystalles (bezw. der Schwerpunkte derselben) nach einem regelmässsigen Punktsystem annehmen. Die sämmtlichen möglichen regelmässigen Punktsysteme können durch Ineinanderstellung von kongruenten parallelopipedischen Raumgittern, von denen es 14 verschiedene Arten giebt, erhalten werden und ordnen sich nach ihrer Symmetrie in die bekannten 32 Gruppen. Diese Theorie führt auch in anschaulicher Weise auf das Gesetz der rationalen Indices, wenn man die Begrenzungsflächen eines Krystalles als Netzebenen des Punktsystemes ansieht.

**Zwillinge und Ausbildung der Krystalle.** Wir haben uns nun noch mit den als Zwillinge bezw. Viellinge bezeichneten regelmässigen Verwachsungen von zwei bezw. mehr Krystallindividuen zu beschäftigen, welche oft zur Entstehung von Formen von scheinbar höherer Symmetrie, als sie der Krystallstruktur entspricht, Veranlassung geben. Diese Verwachsungen sind übrigens in der Regel schon äusserlich am Vorhandensein einspringender Winkel, welche bei einfachen Krystallindividuen nicht vorkommen können, oder an der abweichenden Beschaffenheit verschiedener Theile derselben Fläche zu erkennen.

Man unterscheidet Zwillinge mit parallelen und solche mit nicht parallelen Axensystemen. Die ersteren sind Verwachsungen zweier hemiëdrischer (bezw. tetartoëdrischer) Formen, die sich in derjenigen Stellung zu einander befinden, welche sich bei ihrer Ableitung aus einer und derselben holoëdrischen (bezw. hemiëdrischen) Form ergiebt; sie werden daher auch Ergänzungszwillinge genannt. (Beispiele sind die Durchwachsungszwillinge zweier Pentagondodekaëder von Eisenkies, oder die Verwachsungen von rechten und linken Quarzkrystallen). — Bei der zweiten, weitaus häufigsten Klasse von Zwillingen besteht die Gesetzmässigkeit darin, dass die beiden Krystallindividuen entweder zu einer ihrer möglichen Flächen oder zu einer ihrer möglichen Kanten symmetrisch liegen. Man bezeichnet bei den zu einer Ebene symmetrischen Zwillingen diese Ebene, bei den zu einer Geraden symmetrischen die zu dieser Geraden senkrechte Ebene als Zwillingsebene und die Normale der letzteren, welche bei centrisch symmetrischen Krystallen eine Symmetrieaxe des Zwillings ist, als Zwillingsaxe. Die beiden Krystallindividuen können sich gegenseitig durchdringen (Durchkreuzungszwillinge) oder sich in einer Ebene berühren (Berührungszwillinge), welche aber keineswegs zugleich die Zwillingsebene zu sein braucht, wenngleich dies sehr oft der Fall ist.

Nicht selten findet wiederholte Zwillingsbildung nach parallelen Ebenen statt, wobei sich die (dann oft sehr dünn tafelförmigen) Individuen abwechselnd in paralleler Stellung befinden; so entstehen z. B. die Zwillingslamellen des Kalkspaths, Aragonits und insbesondere die triklinen Feldspathe (polysynthetische Zwillingsbildung). Zwillinge oder Viellinge können scheinbar Formen darbieten, welche einem

Krystallsystem von höherer Symmetrie, wie das der Einzelindividuen ist, angehören; wichtige Beispiele sind die pseudohexagonalen Prismen bezw. Pyramiden des rhombischen Aragonits und Witherits, ferner die Krystalle von Chrysoberyll, Harmotom und Phillipsit. Man bezeichnet solche Bildungen als pseudosymmetrische oder mimetische.

Bemerkenswerth ist, dass Zwillingsbildung nicht nur bei der ursprünglichen Anlage der Krystalle, sondern auch sekundär durch äusseren Druck eintreten kann, wofür der Kalkspath ein ausgezeichnetes Beispiel darbietet. —

Die Ausbildung der Krystalle, d. h. die relative Grössenentwicklung der verschiedenen Krystallflächen, ist sehr variabel und oft unregelmässig (insofern gleichwerthige Flächen sehr verschiedene Ausdehnung erlangen: Verzerrungen), und die Umstände, von welchen dieselbe abhängt, sind noch wenig aufgeklärt. P. Curie (1885) und Andere haben versucht, als das Massgebende eine gewisse „Oberflächenenergie" (ähnlich derjenigen von Flüssigkeitsoberflächen) hinzustellen, welche für ungleichwerthige Flächen desselben Krystalls verschieden wäre; allein, abgesehen etwa von dem Ergebniss, dass grössere Krystalle auf Kosten kleinerer, in derselben gesättigten Lösung befindlicher wachsen, hat diese Theorie noch kaum zu Resultaten geführt, die mit der Erfahrung im Einklange stehen. —

Die Löslichkeit eines Krystalls ist nicht nach allen Richtungen die gleiche. Das tritt namentlich bei kurzer Behandlung einer Krystallfläche mit einem Lösungsmittel hervor. Es bilden sich dann regelmässig begrenzte Eindrücke (Aetzfiguren), deren Anordnung dieselbe Symmetrie zeigt wie der ideal ausgebildete Krystall und deren Studium oft allein die Bestimmung der krystallographischen Gruppe ermöglicht[1]). Von zwei nicht gleichwerthigen Flächen desselben Krystalls kann die eine in einem Lösungsmittel eine kleinere, in einem anderen eine grössere Löslichkeit besitzen als die andere. Daraus erklärt sich wahrscheinlich der verschiedene Habitus der Krystalle derselben Substanz z. B. das Auftreten von Oktaëderflächen bei dem gewöhnlich in Würfeln krystallisirenden Kochsalz, wenn man es aus einer Harnstoff enthaltenden Lösung krystallisiren lässt.

**Physikalische Eigenschaften der Krystalle.** Bei allen physikalischen Eigenschaften, welche gerichtete Grössen sind, zeigt sich in Krystallen eine Abhängigkeit von der Richtung, welche in den Elementargesetzen für die betreffenden Vorgänge durch eine Anzahl jedem Krystall eigenthümlicher Konstanten zum Ausdruck kommt. Wie schon erwähnt wurde, ist die Symmetrie, welche im Verhalten eines Krystalles gegenüber irgend einer physikalischen Einwirkung zu Tage tritt, stets entweder dieselbe oder eine höhere, wie diejenige seiner geometrischen Form, und die Eintheilung in Gruppen, welche

---

[1]) Vgl. Liebisch, Grundriss der physikalischen Krystallographie, S. 43. Leipzig 1896.

man mit Rücksicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft erhält, ist stets im Einklang mit der früher betrachteten Eintheilung nach der geometrischen Form (unter Berücksichtigung der Aetzerscheinungen). Wir wollen im Folgenden die physikalischen Eigenschaften hauptsächlich in Bezug auf ihre Symmetrieverhältnisse betrachten und auf die physikalischen Gesetze selbst dabei nur insoweit eingehen, als sie für die Bestimmung der krystallographischen Symmetrie von besonderer Wichtigkeit sind. Im Uebrigen muss auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden; insbesondere ist hier auch Th. Liebisch's „Grundriss der physikalischen Krystallographie" zu nennen. —

Man kann die physikalischen Eigenschaften von Krystallen in zwei Klassen eintheilen, je nachdem sie eine höhere oder eine niedere Symmetrie besitzen. Niemals haben aber, wie schon bemerkt, die physikalischen Eigenschaften eine niedrigere Symmetrie als die durch die Vorgänge des Wachsthums und der Auflösung gegebene. Eine höhere Symmetrie zeigen diejenigen physikalischen Erscheinungen, deren Elementargesetze in allen Krystallen mit Hülfe eines Ellipsoids darstellbar sind (für welche sich somit alle regulären Krystalle wie isotrope Körper verhalten), eine niedere diejenigen, bei denen dies nicht möglich ist.

Zur ersten Art gehören die thermische Ausdehnung (und die Kompression durch allseitig gleichen Druck), die Strömung der Wärme und Elektricität, die dielektrische und magnetische Polarisation, sowie endlich das thermoelektrische Verhalten.

Die Bedeutung der Ellipsoide in diesen Fällen ist im wesentlichen folgende.

Bei der thermischen Ausdehnung geht irgend eine innerhalb des Krystalls gedachte Kugelfläche in ein Ellipsoid über, dessen Hauptaxen proportional sind mit $1 + \lambda_1 t$, $1 + \lambda_2 t$, $1 + \lambda_3 t$, wo $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ die Hauptausdehnungskoefficienten sind und $t$ die Temperaturänderung bezeichnet. Ist dieses „Dilatationsellipsoid" (für das Temperaturintervall $t$) gegeben, so kann man die Dimensions- und Winkeländerungen des Krystalls berechnen.

Bei den Strömungsvorgängen sind im Falle, dass sich in einem Punkte des (unbegrenzt gedachten) Krystalls eine Wärme- oder Elektricitätsquelle befindet, die Flächen gleicher Temperatur bezw. gleichen Potentials ähnliche und ähnlich gelegene Ellipsoide, deren Hauptaxen proportional den Quadratwurzeln aus den Hauptleitungsfähigkeiten sind.

Endlich lässt sich die Beziehung zwischen der Intensität und Richtung der dielektrischen bezw. magnetischen Polarisation eines Krystalls in einem homogenen Felde einerseits und der Richtung der Kraftlinien andrerseits mit Hülfe eines Ellipsoids darstellen, dessen halbe Hauptaxen die Quadratwurzeln aus den reziproken Hauptmagnetisirungskoefficienten bezw. den Hauptdielektricitätskonstanten sind. — Entsprechend dient bei den thermoelektrischen Erscheinungen ein Ellipsoid zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen der thermoelektrischen Kraft und der Richtung des stärksten Temperaturgefälles. —

Da zur Festlegung der Richtungen und Längen der Hauptaxen eines ungleichaxigen Ellipsoides sechs Bestimmungsstücke nothwendig sind, so hängen die Vorgänge dieser Klasse im allgemeinsten Falle von je sechs physikalischen Konstanten ab, deren Werthe jedoch mit der Temperatur (und dem Druck) variiren können. Es ergiebt sich demgemäss in Bezug auf jede der genannten physikalischen Eigenschaften eine Eintheilung der Krystalle in die folgenden fünf Gruppen:

I. Reguläres System: Das Ellipsoid ist eine Kugel, also ist kein Unterschied vom Verhalten amorpher Körper vorhanden. 1 Konstante.

II. Hexagonales und tetragonales System: Das Ellipsoid ist ein Rotationsellipsoid, welches die krystallographische Hauptaxe zur Umdrehungsaxe hat. Unbestimmt sind nur die Längen der letzteren und des Aequatorialhalbmessers, daher 2 Konstanten. Je nachdem das Rotationsellipsoid abgeplattet oder verlängert ist, kann man in Bezug auf jede physikalische Eigenschaft zwei Unterabtheilungen in dieser Klasse unterscheiden.

III. Rhombisches System: Das Ellipsoid besitzt drei ungleiche Axen von festen Richtungen (nämlich denjenigen der krystallographischen Axen), aber variabelen Längen. 3 Konstanten.

IV. Monoklines System: Eine Axe des ungleichaxigen Ellipsoids fällt in die Orthoaxe; die beiden anderen sind auch der Richtung nach veränderlich. 4 Konstanten.

V. Triklines System: Alle drei Axen des Ellipsoids haben veränderliche Richtung und Grösse. 6 Konstanten. —

In Bezug auf die hier betrachteten Eigenschaften sind die Krystalle der Gruppe I isotrop und besitzen diejenigen der Gruppe II eine Axe der Isotropie, die der Gruppen III, IV, V keine Axe der Isotropie.

Optische Eigenschaften der Krystalle. Eine etwas grössere Mannigfaltigkeit der Symmetrieverhältnisse tritt schon bei den optischen Eigenschaften der Krystalle hervor. Zwar lässt sich das optische Verhalten der grossen Mehrzahl der durchsichtigen Krystalle ebenfalls mit Hülfe eines Ellipsoids erläutern, wie wir unten sehen werden; allein es kommen zwei Gruppen durchsichtiger Krystalle (die optisch aktiven) hinzu, wo dies nicht mehr zutrifft, und bei absorbirenden Krystallen liegen die Verhältnisse überhaupt komplizirter. Die letzteren müssen wir hier bei Seite lassen und in Betreff derselben auf die Darstellung von P. Drude[1]) verweisen; nur sei bemerkt, dass ein absorbirender Krystall stets doppelt so viele optische Konstanten besitzt, wie ein durchsichtiger von gleicher Symmetrie.

Die Eintheilung der Krystalle nach ihrem optischen Verhalten gestaltet sich dann folgendermassen:

[1]) Wied. Ann. **40.** 665 (1890).

A. Optisch isotrope Krystalle.

I. Einfach brechende: Reguläres System. — Die Strahlenfläche (Wellenfläche) ist eine Kugel. 1 Konstante.

(Sehr häufig zeigen die regulären Krystalle dennoch schwache, inhomogene Doppelbrechung: sogenannte optische Anomalieen, deren jedenfalls sekundäre Ursachen noch nicht genügend aufgeklärt sind.)

II. Mit Drehungsvermögen. Hierher gehört ein Theil der Krystalle der Gruppe 5 des regulären Systems. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei konzentrischen Kugeln. 2 Konstanten.

B. Optisch anisotrope Krystalle mit einer Axe der Isotropie.

III. Optisch einaxige ohne Drehungsvermögen: Hexagonales und tetragonales System. — Die Strahlenfläche (Huyghens'sche Wellenfläche) besteht aus einem Rotationsellipsoid, dessen Rotationsaxe in die krystallographische Hauptaxe fällt, und einer Kugel, die ersteres in den Polen berührt. Die optisch einaxigen Krystalle werden in positive und negative eingetheilt, je nachdem das Rotationsellipsoid verlängert oder abgeplattet ist. 2 Konstanten.

IV. Optisch einaxige mit Drehungsvermögen: Gruppen 15, 17, 20. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei getrennten, von einem Ellipsoid bezw. einer Kugel wenig verschiedenen Rotationsflächen. 3 Konstanten.

C. Optisch anisotrope Krystalle ohne Axe der Isotropie.

Die Strahlenfläche (Fresnel'sche Wellenfläche) ist bei allen eine Oberfläche vierten Grades mit drei auf einander senkrechten zweizähligen Symmetrieaxen, welche von ihren Symmetrieebenen in je einem Kreis und einer Ellipse geschnitten wird und zwei Paare von ausgezeichneten, sie in Kreisen berührenden Tangentialebenen besitzt, deren Normalen die optischen Axen sind. Unterschiede treten hier erst auf, wenn man auf die krystallographische Orientirung der optischen Symmetrieaxen und auf deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes Rücksicht nimmt; man erhält dann folgende drei Klassen:

V. Optisch zweiaxige Krystalle des rhombischen Systems mit festen (in die krystallographischen Axen fallenden) Richtungen der optischen Symmetrieaxen, also 3 optischen Konstanten.

VI. Optisch zweiaxige Krystalle des monoklinen Systems, bei denen nur eine optische Symmetrieaxe unveränderliche, nämlich der Orthoaxe parallele Richtung besitzt; mit 4 Konstanten.

VII. Optisch zweiaxige Krystalle des triklinen Systems, bei denen alle drei optischen Symmetrieaxen variabele Lage haben; mit 6 Konstanten.

Die Gesetze der Doppelbrechung in den nicht aktiven anisotropen Krystallen, also denjenigen der Kategorieen III, V, VI, VII, lassen sich nun mit Hülfe des sogenannten Indexellipsoids, dessen Halbaxen in die Richtungen der optischen Symmetrieaxen fallen und der Grösse nach die drei (bezw. zwei) Hauptbrechungsindices darstellen, in folgender Weise einfach entwickeln.

Man findet die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Polarisationsrichtungen derjenigen ebenen Wellen, die sich in einer gegebenen Richtung fortpflanzen, indem man durch den Mittelpunkt des Indexellipsoids eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung legt und die Hauptaxen der erhaltenen Schnittellipse bestimmt; diese Hauptaxen sind die gesuchten Polarisationsrichtungen, und ihre reziproken Werthe die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf diejenige in Luft als Einheit, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder Welle durch diejenige Ellipsenaxe bestimmt ist, welche auf der Polarisationsebene senkrecht steht. Die beiden Richtungen, für welche die Schnittellipse ein Kreis ist, also die Polarisationsrichtung unbestimmt und die beiden Wellengeschwindigkeiten einander gleich werden, sind die optischen Axen. Auf der erwähnten Konstruktion beruht die Ableitung der mannigfachen Erscheinungen der Doppel-

brechung, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, und welche man z. B. in Liebisch's „Physikalischer Krystallographie" ausführlich dargestellt findet.

Bei den zur Kategorie IV gehörigen Krystallen superponirt sich die optische Aktivität der gewöhnlichen Doppelbrechung; dies hat zur Folge, dass in der Richtung der Axe der Isotropie zirkulare, in allen gegen dieselbe geneigten Richtungen aber elliptische Polarisation stattfindet. Eine analoge Superposition von optischer Aktivität und gewöhnlicher Doppelbrechung könnte auch bei denjenigen optisch zweiaxigen Substanzen, welche „in sich gewendete" Krystallformen besitzen, auftreten, ist aber bisher noch nicht nachgewiesen worden, vielleicht weil das Drehungsvermögen in allen Richtungen, die nicht sehr kleine Winkel mit den optischen Axen bilden, durch die Doppelbrechung zu sehr verdeckt wird. Theoretisch ist optische Aktivität in allen Gruppen möglich, welche weder ein Centrum der Symmetrie, noch eine Symmetrieebene besitzen, also ausser in den schon genannten auch in den Gruppen 3, 8, 10, 22, 24, 27, 29, 32. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass „in sich gewendete" Krystallform nicht umgekehrt nothwendig mit optischem Drehungsvermögen verbunden ist, wofür die regulär tetartoëdrischen Nitrate von Pb, Ba, Sr Beispiele darbieten. Bemerkenswerth ist es, dass diejenigen (organischen) Körper, welche in Lösung optisch aktiv sind, stets in gewendeten Formen krystallisiren (Pasteur 1848), dass aber die meisten Krystalle mit Drehungsvermögen (z. B. $NaClO_3$, $NaBrO_3$) inaktive Lösungen liefern. (Optische Aktivität sowohl im krystallisirten als im gelösten Zustande zeigen Strychninsulfat, weinsaures Rubidium etc.; vgl. darüber H. Traube, Jahrb. f. Mineralogie 1896 S. 788.) —

Wir wenden uns nun zu den physikalischen Eigenschaften von niederer Symmetrie. Die wichtigste von denjenigen physikalischen Eigenschaften, durch welche sich auch alle regulären Krystalle von amorphen Körpern unterscheiden, ist die Elasticität. Nach der Elasticitätstheorie ist die potentielle Energie der Volumeinheit eines homogen deformirten Krystalls eine quadratische Funktion der (von Kirchhoff so genannten) Deformationsgrössen; die in derselben auftretenden Koefficienten sind die sogen. Elasticitätskonstanten des Krystalls (vorausgesetzt, dass man die krystallographischen Axen zu Koordinatenaxen gewählt hat). Nach der Symmetrie des elastischen Verhaltens sind, wie zuerst Minnigerode [1]) gezeigt hat, 9 Klassen von Krystallen zu unterscheiden, nämlich folgende:

a) Reguläres System, Gruppen 1—5, mit **3** Elasticitätskonstanten.
b) Hexagonales System, Gruppen 6—12; **5** Konstanten.
c) Hexagonales System, Gruppen 13—15; **6** Konstanten.
d) Hexagonales System, Gruppen 16 und 17; **7** Konstanten.
e) Tetragonales System, Gruppen 18, 19, 20, 23; **6** Konstanten.
f) Tetragonales System, Gruppen 21, 22, 24; **7** Konstanten.
g) Rhombisches System, Gruppen 25—27; **9** Konstanten.
h) Monoklines System, Gruppen 28—30; **13** Konstanten.
i) Triklines System, Gruppen 31, 32; **21** Konstanten.

Dass nicht mehr verschiedene Gruppen auftreten, hat seinen Grund darin, dass sowohl die elastischen Drucke, als die Deformationsgrössen centrisch symmetrische Grössen sind. — Besonders anschaulich kommt die elastische Symmetrie zum Ausdruck in der

[1]) Minnigerode, Gött. Nachr. 1884.

Abhängigkeit des Dehnungskoefficienten (d. h. der durch den Zug 1 in der Richtung des Zuges bewirkten Dilatation) von der Richtung; diese Abhängigkeit wird durch eine geschlossene Oberfläche dargestellt, wenn man auf jeder durch einen festen Punkt gelegten Zugrichtung den zugehörigen Dehnungskoefficienten aufträgt. Aehnlich lässt sich der Torsionskoefficient eines Kreiscylinders als Funktion der krystallographischen Orientirung der Cylinderaxe darstellen. (Man vergleiche die zahlreichen Arbeiten von W. Voigt, über welche in Liebisch's Phys. Kryst., Kap. IX, eine Uebersicht gegeben ist; besonders auch die Darstellung in § 7 von Voigt, Krystallphysik, Leipzig 1898.) Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass bei den oben unter b) angeführten Gruppen des hexagonalen Systems alle gegen die Hauptaxe gleich geneigten Richtungen elastisch gleichwerthig sind, während dies für die übrigen Gruppen des hexagonalen Systems und für jene des tetragonalen nicht gilt. Ferner sind die sehr grossen Verschiedenheiten der Dehnungs- bezw. Torsionskoefficienten für verschiedene Richtungen bemerkenswerth, welche die Beobachtungen z. B. für Kalkspath, Dolomit, Turmalin, Baryt ergeben haben.

Die Kohäsionseigenschaften, wie Spaltbarkeit und Härte, in welchen sich die regulären Krystalle ebenfalls anisotrop erweisen, sind einer theoretischen Behandlung noch nicht zugänglich.

Ein physikalischer Vorgang, welcher an sich nicht centrisch symmetrisch ist und daher zu einer ganz anderen Eintheilung der Krystalle führt, ist die Elektricitätserregung durch elastische oder thermische Deformationen (Piëzo- und Pyroelektricität). Sofern man sich auf homogene Deformationen beschränkt, können diese Erscheinungen nur an Krystallen ohne Centrum der Symmetrie vorkommen. Insbesondere ist die pyroelektrische Erregbarkeit durch gleichförmige Erwärmung oder Abkühlung (abgesehen von den bisher noch nicht beobachteten Gruppen 30 und 32) denjenigen Gruppen (7, 10, 14, 17, 19, 22, 27, 29) eigen, welche eine ausgezeichnete polare Symmetrieaxe besitzen, und bietet daher ein gutes Erkennungszeichen dieser Gruppen neben der geometrischen Form und den Aetzfiguren. Ausgezeichnete Beispiele für diesen Fall sind $KLiSO_4$, Turmalin, Kieselzinkerz, Struvit, Rohrzucker, Weinsäure, während z. B. Quarz, bei welchem die drei Nebenaxen, und Boracit, bei dem die vier dreizähligen Axen polar sind, nur durch ungleichförmige Erwärmung oder Abkühlung elektrische Ladungen (abwechselnd + und — an den Enden der polaren Axen) annehmen können.

**Bestimmung der krystallographischen Symmetrie.** Hat man durchsichtige Krystalle zu untersuchen, so wird man zweckmässig mit einer optischen Prüfung beginnen. Man wird sich zunächst mittels eines Polarisationsapparates für paralleles Licht oder eines mit polarisirendem und analysirendem Nikol versehenen Mikroskopes überzeugen, ob der Krystall optisch isotrop (einfach brechend oder zirkular polarisirend) oder anisotrop ist, und im letzteren Falle, wie die Aus-

löschungsrichtungen (das sind die Richtungen, welche den Polarisationsebenen der gekreuzten Nikols parallel sein müssen, damit der Krystall dunkel erscheint, also die Polarisationsrichtungen der in der Beobachtungsrichtung hindurchgehenden Wellen) gegen die Begrenzungen der Krystallflächen orientirt sind. Ferner wird man eine Untersuchung im konvergenten polarisirten Lichte (mit dem Nörremberg'schen Apparat oder, bei kleinen Objekten, einem zur Beobachtung im konvergenten Lichte eingerichteten Mikroskop) vornehmen, indem man das Licht entweder durch geeignete parallele Flächen des Krystalls oder durch ein durch Anschleifen, eventuell Spalten, hergestelltes Flächenpaar fallen lässt; häufig wird es auch vortheilhaft sein und das Schleifen ersparen, wenn man den Krystall mit einer Flüssigkeit von annähernd gleichem Brechungskoefficienten umgiebt. An den nachstehend zu erwähnenden charakteristischen Interferenzerscheinungen, die man zunächst im homogenen Lichte beobachtet, wird man erkennen, ob der Krystall optisch einaxig oder zweiaxig ist und wie im letzteren Falle die optischen Axen liegen. Bei einaxigen Krystallen erblickt man zwischen gekreuzten Nikols in Platten senkrecht zur optischen Axe koncentrische helle und dunkle Kreise, durchschnitten von zwei zu einander senkrechten dunklen Durchmessern, in Platten parallel zur Axe dagegen gleichseitige Hyperbeln; irgendwie anders orientirte Platten zeigen je nach ihrer Neigung zur Axe excentrisch liegende Systeme von Ellipsen oder Hyperbeln. Bei optisch zweiaxigen Krystallen sieht man in Platten senkrecht zur ersten Mittellinie, d. h. der Halbirungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Axen, falls der Axenwinkel nicht zu gross ist, ein System von Lemniscaten, welches von zwei zu einander senkrechten dunklen Geraden oder zwei dunklen gleichseitigen Hyperbelästen durchschnitten wird, je nachdem die Axenebene mit einem der Nikolhauptschnitte zusammenfällt (Normalstellung) oder 45° bildet (Diagonalstellung). In Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie (Halbirungslinie des stumpfen Axenwinkels) oder parallel zur Ebene der optischen Axen treten Systeme koncentrischer Hyperbeln auf, welche im letzteren Falle genau gleichseitig sind, im ersteren nicht. Endlich ist noch zu bemerken, dass das Interferenzbild in Platten senkrecht zu einer optischen Axe eines zweiaxigen Krystalls aus nahezu kreisförmigen Kurven besteht, welche von einem dunklen Streifen durchschnitten werden. Im weissen Licht sind nur in hinreichend dünnen Platten oder solchen, die nicht viel von der zu einer optischen Axe senkrechten Lage abweichen, Interferenzkurven sichtbar; die Symmetrie der Farbenvertheilung, welche man dann bei der Normal- bezw. Diagonalstellung der Platte beobachtet, und welche von der Lage der Mittellinien für die einzelnen Farben abhängt, gestattet zu entscheiden, ob das Krystallsystem rhombisch, monoklin oder triklin ist. (Man unterscheidet bei monoklinen Krystallen drei Arten der „Dispersion der optischen Symmetrieaxen": 1. geneigte Dispersion, wenn die optischen Axen in der Symmetrieebene liegen, 2. horizontale und 3. gekreuzte Dispersion, wenn die Ebene der optischen Axen senk-

recht zur Symmetrieebene und die erste bezw. zweite Mittellinie parallel der letzteren liegt.)

Nachdem man durch diese optischen Erscheinungen entweder schon Gewissheit, oder doch einen gewissen Anhalt in Betreff der Symmetrie des zu bestimmenden Krystalls gewonnen hat — was namentlich bei komplizirten Kombinationen mit unregelmässiger Flächenausbildung von grossem Nutzen sein kann —, wird man zur Winkelmessung mittelst des Reflexionsgoniometers übergehen, zuvor jedoch zur Orientirung eine perspektivische, die Entwicklung der einzelnen Flächen möglichst wiedergebende Skizze, in welcher man die einzelnen Flächen irgendwie mit Buchstaben bezeichnet, entwerfen.

Die Gesammtheit der Winkelmessungen wird nun über die Symmetrie der geometrischen Form näheren Aufschluss geben (insofern gleiche Winkel zwischen gleichwerthigen Flächen liegen), ferner aber zur Bestimmung der Axenelemente (geometrischen Konstanten) des Krystalls dienen. Die Wahl der Fundamentalflächen ist nur bei monoklinen und triklinen Krystallen noch willkürlich (bei ersteren diejenige von *100* und *001*, bei letzteren auch die von *010*), dagegen kann man einer vierten beobachteten Fläche, die mit keinen zwei der ersteren in einer Zone liegt, beliebige Indices, z. B. *111*, ertheilen und dementsprechend aus ihren (direkt oder indirekt ermittelten) Neigungen zu den Fundamentalflächen die Axeneinheiten $a:b:c$ berechnen. (Die Winkel zwischen den Axen sind bereits durch die Festlegung der Fundamentalflächen bekannt.) Für die übrigen Krystallflächen braucht man zur Bestimmung ihrer Indices höchstens je zwei Winkelmessungen (aus verschiedenen Zonen), man pflegt aber womöglich deren mehr auszuführen, um eine Kontrolle für die berechneten Axenelemente und Indices zu erhalten.

Wenn die Flächenentwicklung des Krystalls Zweifel bestehen lässt, welcher Gruppe des Krystallsystems letzterer angehört, so wird die Untersuchung auf Aetzfiguren, pyroelektrisches Verhalten etc. zu richten sein. Endlich wird man nach Ermittlung der Symmetrie und der geometrischen Konstanten noch weitere charakteristische physikalische Eigenschaften prüfen; vor allem ist der (positive oder negative) Charakter und die Stärke der Doppelbrechung und bei optisch zweiaxigen Krystallen der Winkel zwischen den optischen Axen, sowie bei monoklinen und triklinen die Orientirung der optischen Symmetrieaxen für verschiedene Farben zu bestimmen; womöglich wird man auch die Hauptbrechungsindices selbst nach der Methode der Totalreflexion oder der Prismenmethode messen und eventuell die Absorptionserscheinungen (den Pleochroismus) untersuchen.

**Polymorphie.** Wenngleich im allgemeinen jeder Substanz eine bestimmte, für sie charakteristische krystallographische Symmetrie und Krystallform zukommt, so giebt es doch auch viele Fälle, wo eine Substanz verschiedene Krystallformen besitzt. Das Auftreten einer und derselben Substanz (nicht nur bei gleicher chemischer

Zusammensetzung, sondern auch bei gleicher Konstitution) in zwei oder mehr verschiedenen Krystallformen, d. h. mit verschiedener Symmetrie oder doch verschiedenen Axenelementen, nennt man Dimorphie bezw. Polymorphie. Zuerst wurde diese Erscheinung von E. Mitscherlich an dem Salz $NaH_2PO_4 + H_2O$ (1821) und am Schwefel (1823) nachgewiesen. Die verschiedenartigen Krystalle einer polymorphen Substanz sind als verschiedene Modifikationen, ganz analog den verschiedenen Aggregatzuständen, aufzufassen (man bezeichnet sie daher auch wohl als physikalisch isomer im Gegensatz zu chemisch isomeren Substanzen).

Einige wichtige Beispiele polymorpher Körper sind folgende. (Wegen der Gruppen, welchen die einzelnen Modifikationen angehören, vgl. unsere frühere Aufzählung bei der Uebersicht der 32 Gruppen.)

C, S, Se, Sn; $Cu_2S$, ZnS, HgS, $FeS_2$; $As_2O_3$, $Sb_2O_3$, $SiO_2$ (Quarz und Tridymit), $TiO_2$; AgJ, $HgJ_2$; $CaCO_3$, $KNO_3$, $NaClO_3$, $KClO_3$, $NH_4NO_3$; $K_2SO_4$, $NiSO_4 + 6H_2O$, $MgSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$, $NaH_2PO_4 + H_2O$, Boracit; $Al_2SiO_5$ (Andalusit, Disthen und Sillimanit), Humitgruppe, Zoisit und Epidot, Leucit, Kalifeldspath; ferner viele organische Verbindungen, wie Chlor-m-dinitrobenzol, Chlor-o-dinitrobenzol, Benzophenon, β-Dibrompropionsäure, Monochloressigsäure, Mononitrotetrabrombenzol, Benzoïn, Perchloräthan, Hydrochinon, Malonamid, m-Nitroparaacettoluid.

Die Polymorphie ist (im Gegensatz zur chemischen Isomerie) auf den festen Aggregatzustand beschränkt, d. h. bei der Sublimation polymorpher Modifikationen entstehen identische Dämpfe, bei der Auflösung identische Lösungen, ebenso wie der Dampf von Eis und Wasser der gleiche ist und die Auflösung von Eis oder Wasser in Alkohol den gleichen wässerigen Alkohol liefert.

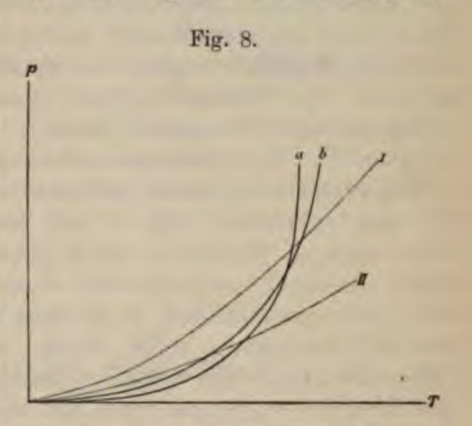
Wohl aber ist der Dampfdruck zweier polymorpher Modifikationen (wie auch ihre Löslichkeit) im allgemeinen verschieden; im allgemeinen können daher auch zwei polymorphe Formen mit einander nicht im Gleichgewicht sein, indem der Dampf der Form mit grösserem Sublimationsdruck zu derjenigen mit geringerem Sublimationsdruck hinüberdestilliren und so eine Form auf Kosten der anderen wachsen wird. Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen kann offenbar nur bei der Temperatur bestehen, bei welcher beide den gleichen Dampfdruck besitzen, d. h. im Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven, genau wie wir S. 75 fanden, dass die Koexistenz des flüssigen und festen Aggregatzustandes ebenfalls an die Gleichheit des Dampfdrucks geknüpft ist.

Der Punkt, in welchem die beiden Modifikationen koexistent sind, heisst Umwandlungstemperatur; oberhalb desselben ist nur die eine, unterhalb desselben nur die andere Modifikation stabil, genau so wie unterhalb Null Grad Wasser gefriert, oberhalb Null Grad Eis aufthaut. Ein wichtiger Unterschied ist nur der, dass kein fester Stoff sich über seine Schmelztemperatur erwärmen lässt, ohne zu schmelzen, dass aber die meisten Modifikationen sich oberhalb ihrer Umwandlungstemperatur ziemlich lange aufbewahren lassen, ohne in die stabilere Modifikation überzugehen, einzelne sogar überhaupt keine Neigung hierzu verrathen. So können Calcit und Aragonit innerhalb weiter Grenzen

der Temperatur neben einander bestehen, andere, wie Diamant und Graphit, konnten bisher überhaupt nicht durch blosse Temperaturänderung in einander übergeführt werden[1]). Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung bereits umgewandelter Substanz erleichtert, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch Berührung mit bereits gefrorener Substanz eingeleitet werden kann.

Der Energieinhalt zweier Modifikationen findet sich in der Regel merklich verschieden, wie es ja auch beim flüssigen und festen Aggregatzustand der Fall ist; die Wärmeentwicklung bei dem Uebergang einer Modifikation in die andere heisst Umwandlungswärme.

Fig. 8.




Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich am besten an der Hand der beistehenden Fig. 8 erkennen, die uns, ähnlich wie Fig. 4, S. 75, die Dampfdruckkurven der verschiedenen Modifikationen darstellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven *a* und *b*, die den Modifikationen *A* und *B* entsprechen sollen, ist der Umwandlungspunkt; denn in ihm ist der Dampfdruck beider Modifikationen der gleiche. Unterhalb desselben besitzt *A* den kleineren Dampfdruck und ist deshalb stabil; oberhalb desselben ist umgekehrt aus dem gleichen Grunde *B* die stabilere Modifikation.

Der Schmelzpunkt jeder Modifikation liegt im Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des Schmelzflusses. Zwei Fälle sind hier offenbar möglich[2]). Entweder schneidet diese Dampfdruckkurve die Kurven *a* und *b* oberhalb des Umwandlungspunktes, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve I; oder aber das Schneiden findet unterhalb desselben statt, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve II. Nur im ersteren Falle ist der Umwandlungspunkt thatsächlich zu erreichen; im zweiten ist dies nicht möglich, weil vorher die Modifikationen schmelzen. Ein Beispiel des ersten Falles ist der Schwefel; erwärmen wir rhombischen Schwefel auf 95,6°, so geht er in die monokline Modifikation über, kühlen wir monoklinen Schwefel unter 95,6° ab, so verwandelt er sich in die rhombische Form. Ein Beispiel des zweiten Falles ist das Benzophenon, das in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkte existirt, und zwar muss, wie aus Fig. 8 ersichtlich, die stabile Modifikation den höheren Schmelzpunkt haben. Man kann in letzterem

[1]) Vgl. hierzu besonders die Litteraturzusammenstellung und die Versuche von W. Schwarz, Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper, Preisschrift der phil. Fakultät. Göttingen 1892.

[2]) Ostwald, Allg. Chemie, 1. Aufl., I 695 (1885); 2. Aufl., I 948 (1891).

Falle demgemäss auch nicht die eine Modifikation aus der anderen durch blosses Erwärmen oder Abkühlen erhalten; man muss vielmehr durch geeignetes Unterkühlen des Schmelzflusses die instabile Modifikation zur Krystallisation zu bringen suchen[1]).

**Flüssige Krystalle.** Zur Erklärung der Krystallstruktur müssen wir offenbar annehmen, dass zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihre gesetzmässige Anordnung bedingen. Je grösser diese Kräfte sind, um so fester wird das Gefüge der Moleküle, um so schwerer deformirbar der Krystall sein. Werden umgekehrt diese Kräfte sehr schwach, so ist es denkbar, dass bereits unter dem Einflusse der Erdschwere wie auch der Kapillarspannung des Krystalls eine Deformation stattfindet, während eine Orientierung der Moleküle bestehen bleibt, d. h. wir erhalten einen flüssigen Krystall.

In der That beobachtete Reinitzer[2]) vor einigen Jahren beim Cholesterylbenzoat eine eigenthümliche flüssige, aber trübe Modifikation, die bei gekreuzten Nikols hell erscheint, also doppelbrechend ist. Das optische Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von Gattermann[3]) aufgefundener Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wurde dann in eingehender Weise von O. Lehmann[4]) untersucht. Dabei zeigte sich nun, dass in der That die fraglichen Modifikationen tropfbar flüssig sind, und dass freie Tröpfchen die Struktur von Sphärokrystallen besitzen und wie Sphärokrystalle bei gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz zeigen[5]). Man muss also annehmen, dass eine radial angeordnete Orientirung der Moleküle sich in solchen Flüssigkeitströpfchen herstellt.

Erwärmt man die beschriebene, trübe Modifikation, so findet bei einer ganz bestimmten Temperatur eine Klärung statt, und gleichzeitig verschwindet die Doppelbrechung. Offenbar ist dieser Punkt der Schmelzpunkt des flüssigen Krystalls, d. h. es hört an diesem Punkte auch die Orientirung der Moleküle auf.

**Der amorphe Zustand.** Sehr wenig aufgeklärt ist der amorphe Zustand, wozu man zunächst alle festen Substanzen rechnete, an denen eine Krystallform nicht wahrzunehmen war. In manchen Fällen, wie z. B. beim amorphen Phosphor, liess sich jedoch nachweisen, dass er krystallinisch ist, und auch in anderen Fällen führen gewisse Umstände, insbesondere das elastische Verhalten[6]), zu der Vermuthung, dass

[1]) Vgl. hierzu K. Schaum, Arten der Isomerie. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

[2]) Monatsschr. f. Chem. **9.** 435 (1888).

[3]) Ber. der Deutschen Chem. Ges. **23.** 1738 (1890).

[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 462, **5.** 427 ff. Ber. der Deutschen Chem. Ges. **23.** 1745. Wied. Ann. **40.** 401 (1890).

[5]) Vgl. hierzu besonders auch R. Schenck, Die krystallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

[6]) Vgl. W. Voigt, Wied. Ann. **38.** 573 (1889); Gött. Nachr. 1889. 519 u. 1890. p. 541.

manche scheinbar amorphe feste Körper aus Krystallfragmenten bestehen, die wegen ihrer Kleinheit der direkten Wahrnehmung sich entziehen. — Andere erblicken in dem amorphen Zustande lediglich stark unterkühlte Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung; doch scheint hiermit die starke Verschiebungselasticität, die doch gewisse amorphe Körper, z. B. die Gläser, besitzen, nicht vereinbar. — Viel Einleuchtendes enthält die Auffassung von Frankenheim (1839), wonach die amorphen Körper als Gallerten aufzufassen sind, was besonders bei komplicirt zusammengesetzten Stoffen, wie z. B. gerade den Gläsern, grosse Wahrscheinlichkeit besitzt. Schwieriger ist es, diese Auffassung auf chemische Elemente, wie z. B. den amorphen Schwefel, zu übertragen; hier müsste man annehmen, dass sich ein zellenartiges Gerüst aus einer Modifikation des Schwefels bildet, das mit stark unterkühltem flüssigen Schwefel erfüllt ist. Doch erscheint eine solche Auffassung zunächst sehr gewagt, wenn ihr auch, wenigstens bei hinreichender Kleinheit der Zellen und hinreichender Feinheit des festen Gerüstes, prinzipielle Bedenken nicht entgegenstehen dürften.

## IV. Kapitel.

## Die physikalischen Gemische.

**Allgemeines.** Während wir uns in den vorhergehenden Kapiteln hauptsächlich mit dem Verhalten chemisch einheitlicher Substanzen beschäftigten, sollen im Folgenden die wichtigsten Eigenschaften physikalischer Gemische besprochen werden. Unter einem physikalischen Gemisch wollen wir einen in jedem Punkte physikalisch wie chemisch homogenen Komplex verschiedener Stoffe verstehen. Je nach dem Aggregatzustande desselben werden wir gasförmige, flüssige und feste Gemische zu unterscheiden haben; im speziellen Falle nennen wir sie Gasgemische, Lösungen, isomorphe Gemenge, Legirungen u. dergl.

Die physikalischen Gemische dürfen also nicht mit den grob mechanischen Gemengen fester oder flüssiger Körper (Pulver, Emulsionen u. dergl.) verwechselt werden, deren einzelne Bestandtheile sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung (Auslesen unter dem Mikroskop, Sonderung durch die Schwere, Ausschlämmen u. s. w.) von einander trennen lassen; sie sind vielmehr durch gegenseitige molekulare Durchdringung der verschiedenen Stoffe, aus welchen sie gebildet sind, entstanden, und die Trennung der Komponenten von einander ist dementsprechend meistens mit einem sehr bedeutenden Arbeitsaufwande verknüpft, dessen Kenntniss übrigens von der allergrössten Wichtigkeit ist. Von den chemisch einheitlichen Stoffen unterscheiden sich die physikalischen Gemische im Sinne der Molekularhypothese dadurch, dass jene aus gleichartigen, diese aus verschiedenartigen Molekülen bestehen.

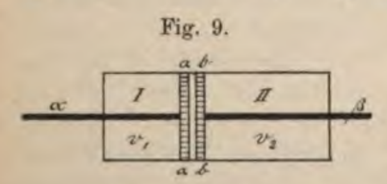
Nur die Gase besitzen sämmtlich die Eigenschaft der unbeschränkten Mischbarkeit; das Lösungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegen einander, sowie einer Flüssigkeit gegen feste Stoffe ist meistens ein beschränktes, und noch viel seltener besitzen die krystallisirten Substanzen die Fähigkeit, in allen Verhältnissen Mischkrystalle zu bilden.

**Gasgemische.** Am einfachsten liegen, wie zu erwarten, die Verhältnisse bei den durch gegenseitige Durchdringung (Diffusion) verschiedener Gase entstandenen Gemischen. In dem Falle, dass keine chemische Einwirkung mit der Vermengung verbunden ist, bleiben die Eigenschaften der einzelnen Gase im Gemische unverändert, d. h. jedes Gas verhält sich für sich so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären; der auf die Gefässwände ausgeübte Druck, die Fähigkeit, Licht zu absorbiren und zu brechen, das Lösungsvermögen in einem beliebigen Lösungsmittel, die spezifische Wärme u. s. w., alle diese Eigenschaften erfahren durch die Vermischung keine Aenderung. Man kann daher die Eigenschaften, welche ein Gasgemisch von bestimmter Zusammensetzung annehmen wird, vorhersagen, wenn man die Eigenschaften der einzelnen Komponenten studirt hat. Dies Verhalten kann ebenfalls als ein Charakteristikum der idealen Gase angesehen werden; vermuthlich wird man übrigens bei genauerer Untersuchung kleine Abweichungen der obigen Regeln finden, wie ja die Gasgesetze sämmtlich nur Näherungsregeln sind; wenigstens ist bereits erwiesen, dass der von einem Gasgemische ausgeübte Druck nicht absolut streng dem Summationsgesetze folgt.

Mischt man zwei Gase, indem man sie bei konstant erhaltenem Volumen in einander diffundiren lässt, so findet keine Wärmeentwicklung und auch keine Leistung äusserer Arbeit statt; die Gesammtenergie bleibt somit bei diesem Vorgange ungeändert. Wohl aber kann der Vorgang, richtig geleitet, äussere Arbeit leisten, wie schon daraus zu schliessen, dass die gegenseitige Vermischung zweier Gase ein von selbst sich abspielender Vorgang ist, und zwar gewinnt man, wie immer, so auch hier das Maximum der Arbeitsleistung, wenn man die Vermischung umkehrbar leitet.

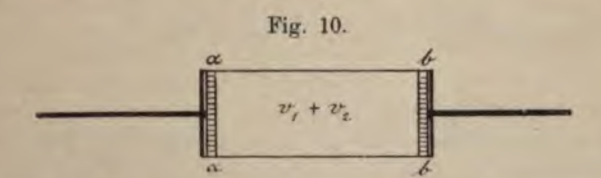
Es lässt sich nun in der That ein sehr einfacher Mechanismus angeben, der in der gewünschten Weise funktionirt und auf der Eigenschaft gewisser Scheidewände beruht, für gewisse Stoffe durchlässig zu sein, für andere nicht; derartige Wände, die in neuerer Zeit ein mächtiges Hülfsmittel theoretischer und experimenteller Forschung geworden sind, bezeichnen wir als „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“. Es mögen sich (Fig. 9) in der Abtheilung $I$ eines Cylinders, deren Volum $v_1$ betrage, $n_1$ g-Molekeln eines Gases, und in der Abtheilung $II$, deren Volum $v_2$ betrage, $n_2$ g-Molekeln eines zweiten Gases befinden; das System werde während des Vorganges

Fig. 9.



auf der konstanten Temperatur $T$ gehalten. In dem Cylinder sollen zwei Stempel $a$ und $b$ gut schliessend verschiebbar sein, und zwar soll $a$ durchlässig für das erste, undurchlässig für das zweite Gas sein, während umgekehrt $b$ das zweite Gas frei passiren lässt, nicht aber das erste. Zwei Kolbenstangen $\alpha$ und $\beta$, die die beiden Deckel luftdicht schliessend durchsetzen, dienen dazu, die Bewegung der Cylinder nach aussen zu übertragen. Anfänglich seien die Stempel dicht an einander geschoben; dann wird das erste Gas auf den Stempel $b$ einen Druck ausüben, nicht aber auf $a$, den es ja frei passiren kann, und umgekehrt wird das zweite Gas vermöge seiner Expansivkraft aus dem gleichen Grunde nur den Stempel $a$ zu bewegen trachten. Wenn wir an den Kolbenstangen keine Arretirung anbringen, so wird in Folge jener Druckwirkungen eine Verschiebung der Stempel bis zu den Enden der Cylinder eintreten, wie wir sie in Fig. 10 gezeichnet sehen; gleich-

Fig. 10.




zeitig hat eine Vermischung der beiden Gase stattgefunden. Drücken wir umgekehrt auf die beiden Kolbenstangen, so wird das erste Gas nur der Bewegung von Stempel $b$, das zweite nur der Bewegung von Stempel $a$ Widerstand leisten; schieben wir die Stempel an ihren ursprünglichen Platz zurück, so findet eine Entmischung statt und zwar bringen wir die beiden Gase gleichzeitig auf ihre ursprünglichen Volumina. Der Vorgang ist also vollkommen reversibel.

Die Arbeit, die bei der Vermischung gewonnen werden kann, ist nun leicht zu berechnen; während der Expansion drückt jedes Gas mit seinem jeweiligen Partialdruck auf den Stempel, der ihm den Durchgang verwehrt, und leistet demgemäss genau die gleiche Arbeit, als wenn das zweite Gas gar nicht zugegen wäre. Da die $n_1$ Molekeln des ersten Gases von $v_1$ auf $v_1 + v_2$ sich ausdehnen, so ist die von ihm geleistete Arbeit nach S. 56

$$A_1 = n_1 \, R T ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

und für das zweite Gas findet sich

$$A_2 = n_2 \, R T ln \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

also in Summa

$$A = A_1 + A_2 = R T \left( n_1 \, ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \, ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right), \quad . \quad \text{(I)}$$

eine Formel, die zuerst Lord Rayleigh[1]), später unabhängig und

[1]) Phil. Mag. **49.** 311 (1875).

ausführlicher Boltzmann[1]) entwickelte. Während der Arbeitsleistung würde sich natürlich, da die blosse Vermischung keine Wärmeerscheinung zur Folge hat, das System abkühlen, wenn wir es nicht auf konstanter Temperatur erhielten; unter diesen Umständen wird also die äquivalente Menge von Wärme der Umgebung entnommen, genau wie bei der Expansion oder Kompression eines einzelnen Gases.

Aus der Gleichung (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

folgt in unserem Falle, da $U$ gleich Null ist (S. 100),

$$A = T \frac{dA}{dT}$$

oder integrirt

$$\ln A = \ln T + C,$$

worin $C$ eine Konstante bedeutet; daraus folgt

$$A = c\,T,$$

worin $c$ eine neue Konstante bedeutet.

Die Thermodynamik bestätigt also unser obiges Resultat insofern, als sie Proportionalität zwischen $A$ und der absoluten Temperatur verlangt, was in der That mit der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Formel übereinstimmt.

So anschaulich obige Herleitung unzweifelhaft ist, so darf doch nicht übersehen werden, dass sie beweiskräftig erst durch den Nachweis wird, dass die zu dem Prozess benutzten, halbdurchlässigen Wände sich in jeweiligem Falle auch wirklich realisiren lassen; thermodynamische Betrachtungen dürfen eben nur mit in der Natur möglichen, nicht mit fingirten Kreisprozessen angestellt werden, wenn anders sie den Rang naturwissenschaftlicher Beweise, nicht den willkürlicher Spekulationen einnehmen sollen. Ich möchte dies um so mehr betonen, als man sich bisweilen ziemlich leicht über die Frage nach der Ausführbarkeit des betreffenden Prozesses hinweggesetzt hat. Da nun die „halbdurchlässigen Wände" in neuerer Zeit eine ungemein wichtige Rolle in vielen Betrachtungen spielen und ihre Einführung der Rechnung häufig grosse Vereinfachung und Anschaulichkeit verschafft, so mögen über die Berechtigung, sie zu thermodynamischen Schlussfolgerungen zu verwerthen, einige Worte hinzugefügt werden.

In gewissen Fällen lassen sich Wände von der gewünschten Beschaffenheit unzweifelhaft herstellen; so besitzt Palladiumblech, besonders bei höheren Temperaturen, die Eigenschaft, Wasserstoff leicht hindurchzulassen, andere Gase aber zurückzuhalten. Durch eine mit Wasser benetzte Membran wird ein in Wasser sehr leicht lösliches Gas schnell hindurchdiffundiren, nicht aber ein schwer lösliches. Ueberbindet man daher einen mit seiner Oeffnung nach oben gerichteten Trichter, dessen anderes Ende mit einem Quecksilbermanometer kommunizirt, mit schwach befeuchteter Schweinsblase und leitet man Ammoniakgas unter ein über den Trichter gestülptes Becherglas, so beobachtet man alsbald, wie ich mich überzeugte, eine nach zehntel Atmosphären zählende Drucksteigerung, welche von dem Partialdruck des hineindiffundirten Ammoniaks herrührt[2]). Somit liesse sich die Fig. 9 u. 10 gezeichnete Versuchsanordnung realisiren, wenn es sich um die Vermischung von Ammoniak und Wasserstoff handelt. Damit ist gleichzeitig im

[1]) Wiener Sitzungsber. 1878, II S. 733.

[2]) Dies einfache Experiment empfiehlt sich als Vorlesungsversuch.

höchsten Maasse wahrscheinlich gemacht, dass die S. 101 erhaltene Formel (I) allgemein gültig ist, indem sie für einen Fall streng bewiesen und doch kaum anzunehmen ist, dass die Gültigkeit eines derartigen Naturgesetzes von der sozusagen zufälligen Frage abhängt, ob wir im jeweiligen Falle im Besitze der gewünschten Wände sind oder nicht.

Ein weiteres, noch schlagenderes Argument haben wir darin zu erblicken, dass man noch andere Kreisprozesse ersonnen hat, welche die Vermischung isotherm und reversibel vollführen lassen und das gleiche Endresultat liefern, wie schon 1878 von Boltzmann ausführlich gezeigt wurde. Ein derartiger Kreisprozess sei in einer, wie mir scheint, erheblich vereinfachten Form beschrieben. Denken wir uns im Besitze eines Lösungsmittels, welches eines der beiden zu vermischenden Gase sehr leicht, ein zweites aber äusserst schwierig löst. Wasser repräsentirt z. B. für das Gasepaar Stickstoff und Schwefelwasserstoff, noch viel mehr für Stickstoff und Chlorwasserstoff, ein Lösungsmittel der gewünschten Beschaffenheit. Wenn es sich also um die Entmischung von Chlorwasserstoff und Stickstoff handelt, so bringen wir etwa zunächst das Gasgemisch auf ein sehr grosses Volumen $V$, setzen es hierauf in Verbindung mit einem grossen Volumen wässeriger Chlorwasserstofflösung, deren Koncentration gerade so gewählt ist, dass der Partialdruck der Salzsäure über ihr gleich ist dem Partialdrucke dieses Gases im Gasgemische vom Volumen $V$. Wenn wir daher Gasgemisch und Lösung mit einander in Berührung bringen, so wird weder Salzsäuregas in Lösung gehen, noch aus der Lösung entweichen. Komprimiren wir nun das Gasgemisch in steter Berührung mit der Lösung auf ein Volumen, welches klein ist im Vergleich zu $V$, so wird die Salzsäure so gut wie vollständig in Lösung gehen. Trennen wir hierauf den in fast völliger Reinheit zurückbleibenden Stickstoff von der Lösung und setzen das gelöste Quantum Salzsäure in Freiheit, so ist die gewünschte Entmischung vollzogen; vernachlässigen wir die Dampfspannung des Wassers, was keine Bedenken erregen kann, wenn wir bei niedriger Temperatur operiren, zumal da der beigemengte Wasserdampf durch Kompression der beiden Gase leicht wieder fast völlig zu entfernen ist, sowie die Löslichkeit des Stickstoffs in der Lösung, so ist leicht nachzuweisen, dass die bei der Entmischung aufzuwendende Arbeit wiederum durch die Formel (I) sich ergiebt. Wählen wir ein Lösungsmittel, bei dem die Löslichkeit des Stickstoffs nicht zu vernachlässigen ist, welches aber die beiden Gase verschieden stark löst, so können wir durch wiederholte Ausführung eines dem zuletzt beschriebenen ähnlichen Kreisprozesses, also durch „fraktionirte Lösung“, die Entmischung der beiden Gase ebenfalls reversibel und isotherm vollziehen, und, ohne dass es nöthig wäre, die Rechnung auszuführen, schliessen wir aus dem zweiten Hauptsatze, dass die aufzuwendende Arbeit sich aus Formel (I) berechnen lassen muss, weil deren Gültigkeit ja bereits für das Stickstoff-Chlorwasserstoffgemisch erwiesen wurde. Nehmen wir jetzt ein ganz beliebiges Gasepaar, so wird sich immer ein Lösungsmittel ausfindig machen lassen, das die beiden Gase verschieden stark löst (andernfalls wären sie eben chemisch identisch) und demgemäss wird sich immer ein Kreisprozess realisiren lassen, bei dessen Berechnung Formel (I) sich ergiebt; letztere gilt also allgemein und damit ist gleichzeitig bewiesen, dass es gestattet ist, mit halbdurchlässigen Wänden in jedem Falle zu operiren, wo es sich um die Mischung oder Entmischung chemisch verschiedener Gase handelt.

**Physikalische Eigenschaften flüssiger Gemische.** Komplizirter wie bei den Gasen liegen die Verhältnisse bei den flüssigen und festen Gemischen; hier ist mit der Vermischung im allgemeinen eine Aenderung der Eigenschaften, welche den einzelnen Bestandtheilen vor der Vermischung zukommen, verbunden. Das Volum einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandtheile verschieden, indem mit der Vermischung eine, freilich meistens nicht sehr bedeutende, Kontraktion oder Dilatation

verbunden ist, und ebensowenig ist die Farbe, Lichtbrechung, spezifische Wärme u. s. w. der Mischung so, wie sie sich aus den Eigenschaften der Bestandtheile berechnen würde, wenn dieselben in der Mischung erhalten blieben. Allein häufig erhält man wenigstens annähernd stimmende Resultate, wenn man gewisse Eigenschaften eines physikalischen Gemisches aus denen der Bestandtheile so berechnet, als ob dieselben bei der Vermischung sich nicht änderten.

Derartige Eigenschaften wollen wir nach einem Vorschlage Ostwald's „additive" nennen; das Wesentliche derselben wird am besten an der Hand von Beispielen klar werden.

Viele Flüssigkeiten, sowie auch feste Körper und Flüssigkeiten lassen sich zu einem homogenen flüssigen Aggregate vereinigen, dessen Volumen sehr nahe gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile ist; bezeichnen wir das Volumen der Mischung mit $V$, dasjenige der einzelnen Komponenten mit $V_1$, $V_2$ u. s. w., so ist sehr annähernd

$$V = V_1 + V_2 + \ldots$$

Die Gewichtstheile der einzelnen Komponenten mögen $m_1$, $m_2$ u. s. w. betragen; bezeichnen wir das Volumen der Masseneinheit des Gemisches, das sogen. „spezifische Volumen", mit $v$ und diejenigen der einzelnen Komponenten mit $v_1$, $v_2$ u. s. w., so lautet obige Gleichung

$$v\,(m_1 + m_2 + \ldots) = v_1 m_1 + v_2 m_2 + \ldots$$

oder

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2 +} + v_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2 +} + \ldots$$

Das spezifische Volum der Mischung lässt sich also aus den spezifischen Volumina der einzelnen Bestandtheile nach der Gesellschaftsrechnung, d. h. in der Weise finden, als ob gleichsam jeder einzelne Bestandtheil mit seinem ihm im freien Zustande eigenthümlichen spezifischen Volum in die Mischung einginge. Das spezifische Volum ist also unter diesen Umständen eine additive Eigenschaft. Natürlich kann dann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Werth obiger Grösse, keine additive Eigenschaft[1]) sein und dies Beispiel lehrt zugleich, dass es häufig nur einer rein algebraischen Umformung der experimentell bestimmten Grössen bedarf, um auf viel einfachere Verhältnisse zu stossen.

Die Wärmekapazität eines Flüssigkeitsgemisches ist ebenfalls häufig gleich der Summe der Wärmekapazitäten der Bestandtheile; bezeichnen wir die spezifische Wärme einer Mischung, die $m_1$ g einer Komponente von der spezifischen Wärme $c_1$ und $m_2$ g einer zweiten von der spezifischen Wärme $c_2$ enthält, mit $c$, so müsste nach obigem Satze

$$c\,(m_1 + m_2) = c_1 m_1 + c_2 m_2$$

---

[1]) d. h. nicht, wenn man nach Gewichtsprozenten, wie oben geschehen, wohl aber, wenn man nach Volumprozenten rechnet.

sein; da $\frac{100\, m_1}{m_1 + m_2}$ die Anzahl der Gewichtsprozente $p$ der ersten Komponente bedeuten, so erhalten wir zur Berechnung von $c$ die Formel

$$c = c_1 \frac{p}{100} + c_2 \frac{100 - p}{100}.$$

In der That stimmt diese Rechnung bei einzelnen Gemischen, wie z. B. Chloroform und Schwefelkohlenstoff, recht gut, indem die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch unterhalb eines Prozentes bleiben, bei anderen, wie Essigsäure und Wasser, immerhin leidlich. Doch findet man bei einem Gemische von Alkohol und Wasser die wirkliche spezifische Wärme erheblich grösser, als sie nach obiger Formel sein müsste; eine Mischung aus gleichen Theilen z. B. besitzt nicht eine in der Mitte liegende spezifische Wärme von $\frac{1{,}000 + 0{,}612}{2}$ $= 0{,}806$, sondern von 0,910.

Mischungen von Wasser und Salzen haben in der Regel eine erheblich kleinere Wärmekapazität, als der Summe der Bestandtheile, ja bisweilen eine kleinere, als der Menge des in der Mischung enthaltenen Wassers entspricht (Thomsen 1871, Marignac 1873). Bei nicht allzu koncentrirten Lösungen kann man die Wärmekapazität nahe gleich derjenigen der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers setzen, eine für die praktische Thermochemie wichtige Regel.

Besonders eingehend ist das optische Verhalten von Gemischen untersucht, worüber der folgende Abschnitt handeln wird; hier sei daher allgemein nur noch bemerkt, dass man bisher, einen Fall ausgenommen, sobald man nur mit grosser Genauigkeit operirte, immer zu Abweichungen zwischen den experimentell gefundenen und den unter Annahme eines einfach additiven Verhaltens berechneten Werthen gelangte, welche die Beobachtungsfehler übersteigen; es giebt bei flüssigen (und festen) Gemischen nach allem, was wir hierüber wissen, nur eine streng additive Eigenschaft, nämlich die Masse, welche nach dem Gesetze von der Unzerstörbarkeit der Materie natürlich bei einer blossen Vermischung wie bei chemischer Verbindung unverändert erhalten bleiben muss.

Es kann jedoch wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Abweichungen, welche man vom einfach additiven Verhalten der Flüssigkeiten findet, einst von grosser Bedeutung für die Frage sein werden, welche Kräfte bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten auftreten, und welcher Art die hierbei stattfindende gegenseitige Einwirkung ist. Dass häufig, besonders vielleicht bei Anwendung von Wasser als der einen Flüssigkeit, chemische Einwirkung, d. h. Bildung neuer Moleküle oder Spaltung der vorhandenen, stattfindet, ist wohl ausser Frage, ebenso, dass es sich hierbei vorwiegend um unvollständige Reaktionen (s. Verwandtschaftslehre) handeln wird, allein es ist bisher noch nicht gelungen, Sicheres darüber zu ermitteln. Vielleicht lässt sich so viel behaupten, dass in Fällen, wo die Eigenschaften des Gemisches sich bedeutend vom Mittelwerthe entfernen, eine chemische Einwirkung

wahrscheinlich ist, und dass bei solchen Gemischen ein gewisser Parallelismus der Abweichungen, welche verschiedene Eigenschaften erfahren, zu konstatiren sein wird; so scheint wenigstens die spezifische Wärme von Gemischen in solchen Fällen sich vom Mittelwerthe relativ beträchtlich zu entfernen, in denen man starke Kontraktion, also Abweichung von einfacher Additivität des spezifischen Volumens vorfindet. Freilich mahnt auf der anderen Seite die Erfahrung, dass gewisse Eigenschaften auch bei unzweifelhafter chemischer Verbindung einen additiven Charakter bewahren (siehe Buch II, Kap. 5), zur Vorsicht bei derartigen Schlussfolgerungen.

**Optisches Verhalten von Gemischen.** Das spezifische Brechungsvermögen einer Mischung, worunter man den Quotienten aus dem um eins verminderten Brechungsindex und der Dichte versteht, lässt sich in genau derselben Weise aus den entsprechenden Werthen der einzelnen Komponenten finden, wie das spezifische Volum, und zwar stimmen, wie Landolt[1]) gezeigt hat, die berechneten Werthe des spezifischen Brechungsvermögens der Mischung so gut mit den experimentell gefundenen überein, dass man umgekehrt aus dem optischen Verhalten der Mischung häufig mit Sicherheit die Zusammensetzung ermitteln kann. Dies Beispiel lehrt, wie man zuweilen bei geschickter Kombination zweier physikalischer Eigenschaften, im obigen Falle Brechungsindex und spezifisches Gewicht, zu einfachen und übersichtlichen Verhältnissen gelangt.

Bezeichnen wir mit $n$ das Brechungsvermögen für eine beliebige Linie des Sonnenspektrums, gemessen an einer Mischung, deren Dichte $d$ beträgt und die $p$ Gewichtsprozente der einen und $100-p$ Gewichtsprozente der anderen Komponente enthält, und mögen die entsprechenden Grössen für die beiden Flüssigkeiten im reinen Zustande $n_1$ und $d_1$, bezw. $n_2$ und $d_2$ betragen, so berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen der Mischung

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}\,\frac{p}{100} + \frac{n_2-1}{d_2}\,\frac{100-p}{100}.$$

Als ein Beispiel, mit welcher Genauigkeit diese Formel sich den Beobachtungen anschliesst, sei eine an Mischungen von Aethylenbromid und Propylalkohol angestellte Messungsreihe mitgetheilt, die sich auf 18,07° und die Na-Linie bezieht[2]).

[1]) Lieb. Ann. Suppl. **4.** 1 (1865). Vgl. auch Gladstone u. Dale, Phil. Trans. 1858, S. 887.

[2]) Schütt, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 349—377 (1892). Ueber eine, durch Einführung einer neuen Konstanten erweiterte Form der Mischungsregel vgl. Pulfrich, ib. **4.** 161 (1889), Buchkremer, ib. **6.** 161 (1890).

Brechungsvermögen von Mischungen aus Aethylenbromid und Propylalkohol.

| Aethylenbromid Prozent ($p$) | Dichte | Brechungs-koefficient | Rechnung — Beobachtung Diff. I | Diff. II |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,80659 | 1,386161 | 0,00000 | 0,00000 |
| 10,0084 | 0,86081 | 1,391892 | + 32 | — 1 |
| 20,9516 | 0,92908 | 1,399136 | + 66 | — 3 |
| 29,8351 | 0,99300 | 1,405958 | + 95 | — 5 |
| 40,7320 | 1,08453 | 1,415815 | + 128 | — 12 |
| 49,9484 | 1,17623 | 1,425748 | + 155 | — 18 |
| 60,0940 | 1,29695 | 1,439013 | + 171 | — 34 |
| 70,0123 | 1,44175 | 1,455063 | + 180 | — 46 |
| 80,0893 | 1,62640 | 1,475796 | + 169 | — 57 |
| 90,1912 | 1,86652 | 1,503227 | + 116 | — 59 |
| 100 | 2,18300 | 1,540399 | 0,00000 | 0,00000 |

In der vierten Kolumne sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung angeführt, auf welche man stösst, wenn man nach der obigen Formel aus den experimentell gefundenen Werthen $p$, $n_1$, $n_2$, $d_1$, $d_2$ und $d$ die Werthe von $n$ ableitet. Die Differenzen liegen alle nach derselben Seite und erreichen fast zwei Einheiten der dritten Dezimale, übersteigen demgemäss die Beobachtungsfehler, die auf $\pm$ 0,00002 zu schätzen sind, um den hundertfachen Betrag. Wir schliessen aus diesem Beispiel, dass die besprochene Mischungsregel zwar keineswegs ein strenges Naturgesetz darstellt, immerhin jedoch als annähernde Regel häufig nützliche Verwendung finden kann.

Man hat nun untersucht, ob nicht eine andere Funktion des Brechungsvermögens zur Darstellung der Erscheinungen besser geeignet sei, und in der That, durch gewisse theoretische Erwägungen geleitet, gefunden (vgl. Buch II, Kap. 5), dass der Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ dem Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ an Genauigkeit überlegen sei, wenn er ihm auch an Einfachheit nachsteht. In der letzten Kolumne obiger Tabelle sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung verzeichnet, auf die man stösst, wenn man aus $p$, $n_1$, $n_2$, $d_1$, $d_2$ und $d$ mittels der Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1{}^2-1}{n_1{}^2+2} \, \frac{p}{100\, d_1} + \frac{n_2{}^2-1}{n_2{}^2+2} \, \frac{100-p}{100\, d_2}$$

die $n$-Werthe ermittelt; thatsächlich ist der so erzielte Anschluss der Rechnung an die Erfahrung ein ungleich besserer.

Diese Resultate haben insofern ein praktisches Interesse, als man durch die Mischungsregel

$$R = R_1 \, \frac{p}{100} + R_2 \, \frac{100-p}{100},$$

worin die spezifische Refraktion $R$ einen der Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$

oder $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ bedeutet, in den Stand gesetzt ist, aus der spezifischen Refraktion einer Mischung diejenige des einen Bestandtheils zu berechnen, wenn man ihre Zusammensetzung und die Refraktion des anderen Bestandtheils kennt. Wenn die Berechnungsweise auch nur annähernde Resultate giebt, so ist es doch für die Frage nach der Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und chemischer Zusammensetzung (s. diesen Abschnitt Buch II, Kap. 5) von hohem Werth, jene Grösse auch für Stoffe zu ermitteln, die man nicht rein im flüssigen Zustande, sondern nur bei Gegenwart eines Lösungsmittels untersuchen kann.

Man hat schliesslich auch versucht, durch Einführung gewisser, in jedem Falle passend zu wählender Konstanten in die einfache Mischungsformel, z. B. indem man, anstatt $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$, $R = \frac{n^2-1}{n^2+C} \cdot \frac{1}{d}$ setzte, einen noch besseren Anschluss an die Erfahrung zu erzielen. So nützlich eine derartige Gleichung auch als genaue Interpolationsformel im speziellen Falle sein mag, allgemeineres Interesse würde sie erst dann erhalten, wenn es gelänge, aus den durch den Zahlenwerth solcher Konstanten gegebenen Abweichungen vom einfach additiven Verhalten weitere Gesichtspunkte für die Natur der untersuchten Mischungen zu gewinnen.

**Einseitige Eigenschaften.** Zur Untersuchung des Verhaltens von Mischungen sind solche physikalische Eigenschaften von besonderer Wichtigkeit, welche nur einer Komponente der Mischung zukommen; mischt man z. B. eine gefärbte mit einer ungefärbten, eine optisch aktive mit einer optisch inaktiven Substanz, so kann man in solchen Fällen offenbar mit voller Sicherheit die Frage beantworten, ob durch die Mischung eine Aenderung jener Eigenschaft eintritt oder nicht, und man wird daher in diesen Fällen am meisten Aussicht haben, zu allgemeineren Gesichtspunkten zu gelangen. Finden wir z. B. das Lichtbrechungsvermögen einer Mischung so, wie es sich unter Voraussetzung einfach additiven Verhaltens berechnet, so ist damit, wenn auch wahrscheinlich gemacht, so doch noch nicht streng bewiesen, dass jede Komponente das ihr im freien Zustande zukommende spezifische Brechungsvermögen in der Mischung unverändert beibehalten hat, weil es möglicher Weise um ebenso viel sich vermehrt, als dasjenige der anderen Komponente sich vermindert hat. Ist aber z. B. das spezifische Drehungsvermögen einer aktiven Substanz in der Mischung ebenso gross, wie im freien Zustande, so ist der Schluss unabweisbar, dass jedes Molekül in der Mischung auch ebenso stark dreht, wie im freien Zustande. Thatsächlich sind derartige „einseitige Eigenschaften“, wie man sie nennen könnte, für die Erforschung der Lösungen von hervorragender Bedeutung geworden; neben der Drehung und Absorption des Lichtes ist vor allem das elektrische Leitungsvermögen und der osmotische Druck gelöster Substanzen zu nennen.

Was die beiden soeben erwähnten optischen Eigenschaften anlangt, so wird das Lichtabsorptionsvermögen häufig in hohem Grade durch Beimischung farbloser Flüssigkeiten geändert; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsbanden eines gelösten Stoffes um so weiter nach roth, je grösser die brechende Kraft des Lösungsmittels ist (Regel von Kundt[1]). Ebenso wird die optische Drehung aktiver Moleküle in der Regel sehr erheblich durch die Gegenwart inaktiver Moleküle beeinflusst, und zwar wächst diese Beeinflussung, die sowohl in einer Verstärkung, wie in einer Verringerung der Drehung bestehen kann, mit der Menge der zugesetzten inaktiven Substanz[2]); allgemeine Gesetzmässigkeiten jedoch sind noch nicht aufgefunden worden. — Die Vermuthung wird nahe gelegt, dass jene merkwürdigen Beeinflussungen auf eine mit der Vermischung verbundene Bildung neuer Molekülgattungen auf dem Wege unvollständiger Reaktionen zurückzuführen sei, und es ist wohl denkbar, dass, wenn auch die Zahl der neugebildeten Moleküle eine sehr geringe ist, die Lichtabsorption und Drehung sich relativ stark ändern; wenigstens kennen wir unzählige Beispiele dafür, dass durch einen geringfügigen Eingriff in den Bau des Moleküls jene Eigenschaften total andere werden.

**Verdampfung von Gemischen.** Eine Eigenschaft flüssiger Gemische, die in viel komplizirterer Weise mit dem Mengenverhältnisse der Komponenten sich ändert, als die bisher besprochenen, ist ihre Dampfspannung. Der von einer Mischung entsandte Dampf wird im allgemeinen die gleichen Komponenten enthalten, wie die zurückbleibende Flüssigkeit; man hat daher von den Partialspannungen der Komponenten zu reden, deren Summe die Dampfspannung des Gemisches ergiebt. Bisweilen freilich ist die Flüchtigkeit einer Komponente so gering, dass man ihre Spannung vernachlässigen kann; so ist die Dampfspannung wässeriger Salzlösungen einfach gleich dem Drucke des mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Wasserdampfes.

Folgender Satz gilt allgemein und ist von fundamentaler Bedeutung; die Partialspannung jeder Komponente des Gemisches ist stets kleiner, als ihre Dampfspannung im freien (flüssigen oder festen) Zustande bei gleicher Temperatur. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würde ja der Dampf für die betreffende Komponente, deren Partialdruck grösser ist als ihrer Dampfspannung im reinen Zustande entspricht, übersättigt sein, und sie müsste sich demgemäss aus dem Dampfgemisch abscheiden, was mit einer spontanen Trennung des Gemisches in die Komponenten gleichbedeutend wäre. Damit wäre aber ein von selbst sich abspielender Vorgang, nämlich die Bildung des Gemisches, ohne anderweitige Kompensation rückgängig gemacht, was nicht möglich ist (vergl. auch den Abschnitt weiter

[1]) Vgl. darüber P. Stenger, Wied. Ann. **33.** 577 (1888).

[2]) Näheres darüber findet sich Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879, S. 50 ff.

unten über thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische). — Im folgenden Kapitel werden wir sehen, dass die Dampfspannungen verdünnter Lösungen sehr einfachen Gesetzen unterworfen sind.

Ueber die Dampfspannungen von Gemischen zweier in allen Verhältnissen sich lösenden Flüssigkeiten lässt sich auf Grund des soeben ausgesprochenen Satzes Folgendes vorhersehen. Wenn wir zur einen Flüssigkeit $A$ die zweite $B$ in geringer Menge hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von $A$ vermindert, andrerseits wird der totale Dampfdruck der entstehenden Lösung durch den Umstand vergrössert, dass auch die gelöste Menge von $B$ Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von $B$ in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe um so grösser, je kleiner der Löslichkeitskoefficient des Dampfes von $B$ gegenüber der Flüssigkeit $A$ ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der Dampfdruck der Lösung kleiner oder grösser sein, als derjenige von $A$. Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatz von $A$ zu $B$ entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder grösseren Dampfdruck besitzen kann, als die Flüssigkeit $B$ in reinem Zustande. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variiren müssen, so werden, was seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der beiden Flüssigkeiten betrifft, folgende drei charakteristische Fälle zu unterscheiden sein:

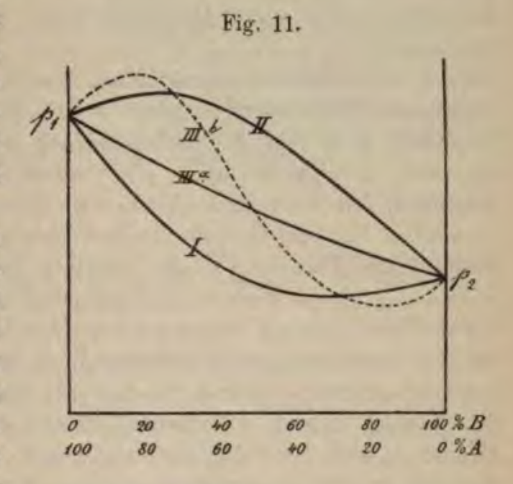
I. Der Dampf von $A$ ist in $B$ und der Dampf von $B$ in $A$ leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von $A$ zu $B$ wie von $B$ zu $A$ die Dampfspannung der gebildeten Lösung sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel $A$ aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur $p_1$ betrage, und fügen wir successive wachsende Mengen von $B$ hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich abnehmen, ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen und schliesslich bei sehr grossem Zusatz von $B$ dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels $B$, nämlich $p_2$, sich zu nähern.

II. Der Dampf von $A$ ist in $B$ und der Dampf von $B$ in $A$ wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von $A$ zu $B$, wie von $B$ zu $A$ die Dampfspannung der gebildeten Lösung steigen. Bei successivem Zusatz von $B$ zu $A$ wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich grösser als $p_1$ werden, ein Maximum erreichen und schliesslich bei grossem Ueberschuss von $B$ wieder sinken und dem Werthe $p_2$ sich nähern.

III. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der anderen leicht, derjenige der anderen in der ersten schwer löslich. Es sei bei geringem Zusatz von $B$ zu $A$ etwa die Dampfspannung der entstandenen Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von $A$ zu $B$ umgekehrt grösser, als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck $p_1$ von $A$ grösser, als der Dampfdruck $p_2$ von $B$ ist, so wird bei successivem Zusatz von $B$ zu $A$ die Dampfspannung der Lösung kontinuirlich, ohne Maxima oder Minima zu passiren, von $p_1$ bis $p_2$ sinken

(IIIa). Aber denkbar wäre auch der Fall, dass umgekehrt der anfängliche Zusatz von $B$ zu $A$ die Dampfspannung erhöht, Zusatz von $A$ zu $B$ sie aber vermindert; dann würde bei successivem Zusatz von $B$ zu $A$ die Dampfspannung des entstehenden Gemisches anfänglich steigen, ein Maximum erreichen, hierauf abnehmen, bis sie kleiner als $p_2$ geworden, ein Minimum passiren, um schliesslich bei grossem Ueberschuss an $B$ sich der Dampfspannung von $p_2$ zu nähern (IIIb).

Fig. 11.




Die hier obwaltenden Verhältnisse sind durch eine theoretisch wie experimentell ausgezeichnete Arbeit Konowalow's[1]) geklärt worden; die Kurvenzeichnung (Fig. 11) wird die Uebersicht erleichtern. Als Abscissen sind die Mengenverhältnisse der Mischung (Prozentgehalt an $B$), als Ordinaten ihre Dampfspannungen aufgetragen. Für Fall I bieten den Messungen Konowalow's zufolge Mischungen von Ameisensäure und Wasser, für II solche aus Wasser und Propylalkohol, für IIIa solche von Aethyl- oder Methylalkohol und Wasser experimentelle Belege; die punktirt gezeichnete Kurve des Falls IIIb hingegen ist, so viel mir bekannt, bisher weder diskutirt noch realisirt worden.

**Theorie der fraktionirten Destillation.** Wir können nun leicht übersehen, wie die Verhältnisse bei einem isothermen Verdampfen der Lösung sich gestalten müssen, welches wir etwa durch Heben eines Stempels in einem die Lösung enthaltenden Cylinder vollzogen uns denken können. Der Dampf der Lösung wird im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben, als diese selber, und somit wird in Folge der Verdampfung die Lösung ihre Zusammensetzung und gleichzeitig auch ihre Dampfspannung ändern. Die Aenderung der Zusammensetzung des Gemisches muss nun so erfolgen, dass seine Dampfspannung in Folge der Verdampfung verkleinert wird; wäre dies nicht der Fall, würde etwa beim Heben des Stempels der Druck steigen, beim Senken kleiner werden, so würde ein stabiler Gleichgewichtszustand zwischen dem auf den Stempel vom Dampfe und von aussen ausgeübten Druck ausgeschlossen sein. Die Verdampfung geht eben in der Weise vor sich, dass die flüchtigeren

[1]) Wied. Ann. **14.** 34. 219 (1881); vgl. auch Duhem, Zeitschr. phys. Chem. **8.** 337 (1891).

Bestandtheile zuerst verdampfen. Also muss im Falle I das Gemisch mit minimaler Dampfspannung, im Falle II eines der beiden reinen Lösungsmittel (je nach dem Mengenverhältniss der ursprünglichen Lösung), im Falle IIIa, wenn wir von dem noch nicht realisirten (unrealisirbaren?) IIIb absehen, das Lösungsmittel mit der kleineren Dampfspannung nach genügend lange fortgesetzter Verdampfung zurückbleiben.

In der Laboratoriumspraxis lässt man aber Gemische nicht bei konstanter Temperatur, sondern fast immer bei konstantem Drucke verdampfen, z. B. bei Atmosphärendruck sieden und destilliren. Da im allgemeinen dem Dampfe eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt, wie dem zurückbleibenden Gemisch, so besitzt man in dieser Operation eine der wichtigsten und bequemsten Trennungsmethoden der Stoffe. Die Trennung wird natürlich bei einmaliger Destillation nie vollständig, kann aber durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate („fraktionirte Destillation") und geeignetes Wiederholen der Operation häufig sehr weit getrieben werden. Der Satz, dass die Aenderung der Zusammensetzung der Lösung immer so erfolgen muss, dass ihre Dampfspannung abnimmt, erhält hier die Fassung, dass während der Destillation der Siedepunkt steigen muss. Man übersieht nun leicht, dass man beim Fall I als schwerst flüchtigen Rückstand schliesslich zu dem Gemisch mit minimaler Dampfspannung und als Produkt der häufig genug wiederholten fraktionirten Destillation zu einem der beiden reinen Lösungsmittel gelangt; und zwar wird dasjenige das schliessliche Destillat bilden, welches bezüglich der Zusammensetzung, die dem Gemische minimaler Dampfspannung zukommt, im Ueberschuss zugegen war. Beim Fall II erhält man umgekehrt als schliessliches Destillat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es der maximalen Dampfspannung entspricht, und als schwerst flüchtigen Rückstand eines der reinen Lösungsmittel und zwar dasjenige, welches bezüglich der Zusammensetzung des Destillats im Ueberschuss zugegen war. Nur beim Fall IIIa kann man durch häufig genug wiederholte Operation zu einer vollständigen Trennung beider Bestandtheile des Gemisches gelangen.

Es lassen sich also unter gewissen, soeben näher erörterten Bedingungen Gemische von konstantem Siedepunkt herstellen; man hat wohl gelegentlich derartige Gemische (z. B. eine mit unverändertem Siedepunkte destillirende wässrige Lösung von Chlorwasserstoff) als chemische Verbindungen (z. B. Hydrate) angesprochen, deren hauptsächlichstes Merkmal ja eben die Fähigkeit bildet, unverändert zu destilliren, allein mit Unrecht. Abgesehen davon, dass ja diese Eigenschaft eines Gemisches auf das sozusagen zufällige Zusammentreffen zurückgeführt ist, wonach die Partialspannungen der beiden Bestandtheile des Gemisches in einem solchen Verhältnisse stehen, dass der von dem Gemisch entsandte Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie jenes, variirt auch noch das Mengenverhältniss der Komponenten mit dem Druck, unter welchem wir die

Destillation vornehmen, was bei wirklichen chemischen Verbindungen nicht der Fall ist.

Eine quantitative Theorie der fraktionirten Destillation, die jedoch nur auf den Fall IIIa anwendbar ist, findet sich bei Barrell, Thomas und Young, Phil. Mag. (5) **37.** 8 (1894); dieselbe beruht auf der nach Versuchen von F. D. Brown (Trans. Chem. Soc. 1879 p. 550, 1880 p. 49 u. 304, 1881 p. 517) häufig zutreffenden Annahme, wonach das Verhältniss der Gewichtsmengen der in das Destillat übergehenden beiden Komponenten in jedem Augenblicke dem Verhältniss der Gewichtsmengen proportional ist, in welchem die beiden Komponenten in der siedenden Flüssigkeit vorhanden sind. Sind also in einer Phase der Destillation von den beiden Komponenten die Mengen $x$ und $y$ vorhanden, so sind die in das Destillat übergehenden Mengen $dx$ und $dy$ aus der Gleichung

$$\frac{dx}{dy} = c\,\frac{x}{y}$$

zu berechnen, worin $c$ ein von der Natur der beiden Flüssigkeiten abhängiger konstanter Proportionalitätsfaktor ist. Ebendaselbst vergleiche auch Versuche zur Trennung ternärer Gemische durch Destillation.

**Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische.** Bei der Herstellung einer Mischung wird im allgemeinen eine gewisse Wärmemenge $Q$ entwickelt oder absorbirt werden; die äussere Arbeit, die hierbei geleistet und durch das Produkt aus äusserem Druck und Volumänderung gemessen wird, hat einen verschwindenden Werth, so dass wir die Abnahme der gesammten Energie $U$ in Folge der Vermischung gleich der Mischungswärme $Q$, deren experimentelle Bestimmung sich mittels einer einfachen kalorimetrischen Messung ermöglicht,

$$U = Q$$

setzen können.

Wenn auf 1 Molekül der einen Komponente $x$ Moleküle der zweiten kommen, so ist $Q$ eine Funktion von $x$

$$U = Q(x),$$

die bisweilen durch eine einfache Formel auszudrücken gelungen ist; so konnte J. Thomsen[1]) die Wärmeentwicklung, die man bei der Vermischung von 1 Molekül $H_2SO_4$ mit $x$ Molekülen $H_2O$ beobachtet, mit grosser Genauigkeit durch die Formel

$$Q(x) = \frac{17860\,x}{x + 1{,}8}$$

ausdrücken.

Die Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur wird durch die Differenz von Wärmekapazität der Komponenten und der Mischung gegeben; bedeutet $K_0$ die Wärmekapazität der Komponenten vor der Mischung, $K$ diejenige der durch ihre Vermischung entstandenen Flüssigkeit, so ist

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} = K_0 - K.$$

[1]) Thermochem. Untersuchungen Bd. III, 34.

Diese Gleichung lehrt zugleich, dass nur wenn

$$\frac{dQ}{dT} = 0, \quad K = K_0$$

werden kann, d. h. sie liefert die nothwendige und ausreichende Bedingung, dass die spezifische Wärme des Gemisches additiv sich aus denen der Komponenten berechnen lässt (S. 105).

Schwieriger, aber ungleich wichtiger, ist die Bestimmung der mit der Vermischung verbundenen Abnahme der freien Energie, zu deren Berechnung man der Kenntniss eines Weges bedarf, um die Vermischung isotherm und reversibel vollziehen zu können; gelingt es, mehrere derartige Wege ausfindig zu machen, so müssen sie sämmtlich den gleichen Betrag liefern, ein Satz, der besonders bei Besprechung der verdünnten Lösungen werthvolle Resultate liefern wird. Es gelingt nun in der That auf mannigfache Weise, nämlich durch isotherme Destillation (Kirchhoff), durch elektrolytische Ueberführung (Helmholtz), Osmose (van't Hoff), auswählende Löslichkeit u. dgl. den Vorgang der Vermischung zweier Flüssigkeiten, der, gegenseitige Löslichkeit vorausgesetzt, von selbst vor sich geht, sobald die Flüssigkeiten mit einander in Berührung gebracht werden, isotherm und reversibel zu leiten. Da aber diese Methoden grossentheils erst in ihrer Anwendung auf verdünnte Lösungen praktische Ausnützung erfahren haben, wie wir im folgenden Kapitel ausführlich kennen lernen werden, so mag hier nur eine kurze Besprechung der allgemeinsten und wichtigsten Methode folgen, nämlich der Vermischung mittels isothermer Destillation.

Wir legen unseren Betrachtungen wieder eine Mischung zu Grunde, die durch Vereinigung von 1 Molekül der ersten Komponente mit $n$ Molekülen der zweiten Komponente entsteht, und wir wollen voraussetzen, dass sowohl auf den von der Mischung wie von den einzelnen Komponenten entsandten Dampf die Gasgesetze anwendbar seien; nöthigenfalls kann man die Formeln übrigens leicht für den Fall verallgemeinern, dass für den Dampf eine andere Zustandsgleichung (z. B. eine Dissociationsgleichung oder die van der Waals'sche Gleichung) Gültigkeit besitzt.

Wir wollen uns nunmehr vorstellen, dass über der Mischung zwei halbdurchlässige Wände angebracht seien, von denen die eine für den Dampf der ersten, die andere für den der zweiten Komponente permeabel sei. Der Dampf, der von der Mischung entsandt wird, enthält beide Komponenten, und zwar möge im gesättigten, d. h. mit der flüssigen Mischung im Gleichgewicht befindlichen Dampf bei der absoluten Temperatur $T$ der Druck der ersten $p$ und derjenige der zweiten $P$ betragen; $p + P$ entspricht dann nach dem Gesetz von Dalton der Maximalspannung des Gemisches. Die beiden Komponenten im reinen (flüssigen oder festen) Zustande mögen bei der gleichen Temperatur den Dampfdruck $p_0$ und $P_0$ besitzen.

Wir können uns nun folgenden Prozess ausgeführt denken: aus

der ersten (reinen flüssigen) Komponente lassen wir ein Mol als gesättigten Dampf verdampfen, wobei wir die Arbeit

$$p_0 v_0 = R\,T$$

gewinnen; hierauf lassen wir dasselbe sich ausdehnen, bis der Druck $p_0$ auf $p$ gesunken, wobei die Arbeit

$$R\,T\,ln\,\frac{p_0}{p}$$

vom Gase geleistet wird; schliesslich bringen wir es in Berührung mit der Wand, die für sie durchlässig ist, und komprimiren es, in Folge wovon es dieselbe durchdringen und sich in der Mischung kondensiren wird; geschieht diese Kondensation unter dem konstanten Druck $p$, so bedarf es einer Zufuhr äusserer Arbeit von

$$p\,v = R\,T.$$

Um nun zu erzielen, dass die Zusammensetzung der Mischung und somit der Werth von $p$ sich während dieser Kondensation nicht ändere, verdampfen wir gleichzeitig $x$ Mol der zweiten Komponente, wobei wir die Arbeit

$$x\,P_0 V_0 = x\,R\,T$$

gewinnen, lassen diese vom Drucke $P_0$ durch Expansion bis auf $P$ sinken, wobei entsprechend die Arbeit

$$x\,R\,T\,ln\,\frac{P_0}{P}$$

geleistet wird, und kondensiren sie gleichzeitig mit dem einen Mol der ersten Komponente, indem wir sie durch die zweite halbdurchlässige Wand hindurchpressen; innerhalb des von den beiden halbdurchlässigen Wänden abgegrenzten Raumes begegnen sich die beiden Dämpfe mit den Spannungen $P$ und $p$; wir haben es nun vollkommen in der Hand, immer gerade solche Mengen durch die Wände zu befördern, dass eine Mischung von der Zusammensetzung $1:x$ sich kondensirt, und wenn wir dies thun, kondensiren sich das eine Mol der ersten Komponente unter dem konstanten Druck $p$ und die $x$ Mol der zweiten unter dem konstanten Druck $P$; zur Kondensation der ersteren bedarf es, wie oben angegeben, einer Zufuhr äusserer Arbeit von $R\,T$, zur Kondensation der letzteren

$$x\,P\,V = x\,R\,T.$$

Es ist also bei Ueberführung von 1 Mol der ersten Komponente zur Mischung die äussere Arbeit

$$R\,T + R\,T\,ln\,\frac{p_0}{p} - R\,T = R\,T\,ln\,\frac{p_0}{p},$$

bei der Ueberführung von $x$ Mol der zweiten Komponente

$$x\,R\,T + x\,R\,T\,ln\,\frac{P_0}{P} - x\,R\,T = x\,R\,T\,ln\,\frac{P_0}{P},$$

in Summa also

$$R\,T\left(ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}\right)$$

vom System geleistet worden; und weil die beschriebenen Prozesse sämmtlich umkehrbar und isotherm vollzogen wurden, entspricht obige Grösse der maximalen äusseren Arbeit, oder der Abnahme der freien Energie $A$. Somit wird letztere, die wir hier passend mit $A(x)$ bezeichnen,

$$A(x)=R\,T\left(ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}\right)\quad .\ .\ .\ .\ .\ (1)$$

und

$$\frac{d\,A(x)}{d\,T}=R\left(ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}\right)+R\,T\,\frac{d}{d\,T}\left(ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}\right).$$

Eingesetzt in Formel (S. 25)

$$A-U=T\,\frac{d\,A}{d\,T}$$

wird bei Beachtung von $U=Q(x)$ (S. 113)

$$Q(x)=-\,R\,T^2\,\frac{d}{d\,T}\left(ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}\right).\quad .\ .\ .\ (2)$$

Diese Formel erlaubt die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten aus dem Temperaturkoefficienten ihrer Dampfspannungen und demjenigen der Zusammensetzung und Spannung des vom Gemische entsandten Dampfes zu berechnen.

Uebrigens kann man $A(x)$ auch in der Weise finden, dass man zu einem flüssigen Mol der ersten Komponente $x$ Mole der zweiten hinüber destilliren lässt; dann steigt der Dampfdruck $\Pi$ der letzteren im Gemische von 0 bis auf $P$, und die hierbei zu gewinnende Arbeit ergibt sich aus dem Integral

$$A(x)=R\,T\int_0^x ln\,\frac{P_0}{\Pi}\,d\,x\quad .\ .\ .\ .\ .\ .\ (3)$$

bei dessen Auswerthung $\Pi$ als Funktion von $x$ bekannt sein muss. — Ebenso kann man natürlich auch $A(x)$ finden, wenn man zu $x$ Molen der zweiten Komponente 1 Mol der ersten hinüber destilliren lässt,

$$A(x)=R\,T\int_0^1 ln\,\frac{p_0}{\pi}\,d\nu;$$

bei der Auswerthung dieses Integrals muss natürlich der Partialdruck der ersten Komponente $\pi$ als Funktion der Anzahl Molen $\nu$ derselben, die auf $x$ Mole der zweiten Komponente kommen, bekannt sein.

Aus (1) und (3) erhalten wir

$$ln\,\frac{p_0}{p}+x\,ln\,\frac{P_0}{P}=\int_0^x ln\,\frac{P_0}{\Pi}\,d\,x.$$

Führen wir dies in (2) ein, so ergiebt sich

$$Q(x) = -RT^2 \frac{d}{dT} \int_0^x ln \frac{P_0}{\Pi} dx$$

oder nach $x$ differenzirt

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}.$$

Diese letzte Gleichung, die man übrigens leicht direkt bei Betrachtung der isothermen Destillation der einen Komponente zu einer grossen Menge der Mischung ableiten kann, ist von Kirchhoff[1]) zuerst abgeleitet worden und bildet einen Spezialfall der obigen allgemeineren; sie wurde von ihm zur Berechnung der von Regnault gemessenen Dampfspannungskurve von Gemischen aus Wasser und Schwefelsäure angewandt, deren Mischungswärme bekannt ist (S. 113), und es lieferte die Berechnung ein ziemlich befriedigendes Resultat.

Die physikalische Bedeutung von $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ ist durch die Wärmeentwicklung gegeben, die man beim Hinzufügen von z. B. 1 Mol. $H_2O$ zu einer sehr grossen Menge einer Mischung von der Zusammensetzung

$$H_2SO_4 + x\ H_2O$$

beobachtet; versucht man übrigens aus der von Regnault gemessenen Dampfspannung eines solchen Gemisches und der des reinen Wassers jene Wärmemenge zu berechnen, so erhält man von der Wahrheit weit entfernte Zahlen[2]); es rührt dies daher, dass kleine Unsicherheiten der $P$-Werthe, deren Messung überdies eine sehr diffizile ist, das Ergebniss der Rechnung stark beeinflussen, und dies ist auch der Grund, dass bisher eine erfolgreiche quantitative Anwendung der Kirchhoff'schen Formel zur Berechnung einer Verdünnungswärme an der Schwierigkeit scheiterte, Dampfspannungen von Gemischen mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Wohl aber ist den Messungen Tammann's[3]) wenigstens das qualitative Resultat zu entnehmen, dass im Sinne der Kirchhoff'schen Formel bei Lösungen, bei denen Wasserzusatz Wärme entwickelt ($H_2SO_4$, $CaCl_2$ u. dgl.), also

$$\frac{\partial Q}{\partial x} > 0,$$

mit zunehmender Temperatur $\frac{P_0}{P}$ und somit auch die sogenannte „relative Spannkraftserniedrigung" $\frac{P_0 - P}{P}$ abnimmt, wäh-

---

[1]) Pogg. Ann. **104** (1856); Ges. Abh. S. 492.
[2]) Vgl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, 542 (1886).
[3]) Mem. d. Petersburger Akad. **35**, Nr. 9 (1887).

in jedem beliebigen Mengenverhältnisse enthalten — echte Isomorphie. Beispiel: $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $MgSO_4 + 7H_2O$.

2. Die beiden Substanzen können sich wegen geringer Abweichungen in den Krystallwinkeln oder im Molekularvolumen nur im beschränkten Maasse mischen; auch in diesem Falle spricht man von echter Isomorphie. Beispiel: $KClO_3$ und $TlClO_3$, $BaCl_2 + 2H_2O$ und $SrCl_2 + 2H_2O$.

3. Die beiden Substanzen haben mehr oder weniger verschiedene Form und mischen sich in beträchtlichen Quantitäten; die Lücke in der Mischungsreihe ist verhältnissmässig klein. Beispiel: $NaClO_3$ (regulär) und $AgClO_3$ (quadratisch).

4. Es findet Mischung nur in ganz geringen Mengen statt, die nur mittels mikrochemischer Reaktionen an einschlussfreien Fragmenten nachweisbar ist; die Lücke der Mischungsreihe ist also sehr gross. Beispiel: $KNO_3$ und $NaNO_3$.

Fall 3 und 4 sind Fälle von „Isodimorphie"; man versteht darunter die Erscheinung, dass zwei verschiedene Substanzen in je zwei krystallisirten Modifikationen vorkommen, die paarweise isomorph sind. Sehr häufig aber sind nicht beide Modifikationen im freien Zustande bekannt, sondern man kennt eine nur in Gestalt der isomorphen Beimengung. Bei den unter 3 und 4 aufgeführten Mischungen zwingt dann also die Substanz, welche im Ueberschuss vorhanden ist, gewissermassen der anderen ihre Krystallform auf.

5. In der Mitte der Reihe tritt ein isolirt stehendes Doppelsalz auf, das anders als jedes der Endglieder krystallisirt und sich mit keinem der einfachen Salze mischt. Die Lücke zwischen den Endgliedern ist gewöhnlich sehr gross. Die Kenntniss dieses Falles ist deshalb von Wichtigkeit, weil man bei oberflächlicher Untersuchung das Doppelsalz, besonders wenn es einem der Endglieder ähnlich sieht, leicht als ein isomorphes Gemisch und die Erscheinung als echte Isomorphie anspricht (Beispiel: Kalkspath und Magnesit, die in molekularem Verhältniss als Dolomit krystallisiren).

6. Die beiden Substanzen mischen sich überhaupt nicht merklich.

Um bei einem praktisch vorkommenden Falle die Frage nach dem Grade der Mischbarkeit zu entscheiden, stellt man sich nach Retgers am besten eine Anzahl Lösungen her, welche jene in verschiedensten Mengenverhältnissen enthalten; durch Verdunsten des Lösungsmittels züchtet man die Krystalle, die auf ihre Beschaffenheit zu untersuchen sind. Um möglichst homogene Produkte zu erhalten, arbeitet man am besten mit grossen Lösungsquantitäten und untersucht nur die zuerst ausgeschiedenen Krystalle; denn je mehr mit der Menge letzterer die Zusammensetzung der Lösung sich ändert, um so grösser wird die Gefahr der Entstehung inhomogener Produkte.

Wir wollen im Folgenden unter einem „isomorphen Gemisch" jeden Mischkrystall verstehen, dessen Zusammensetzung einer stetigen Aenderung (innerhalb engerer oder weiterer Grenzen) fähig ist; jedes Glied einer vollständigen oder unvollständigen Mischungsreihe bezeichnen

wir also als isomorphes Gemisch, nicht aber das isolirt stehende Doppelsalz.

**Physikalische Eigenschaften der Mischkrystalle.** Die Analogie zwischen einem flüssigen und festen Gemische erstreckt sich auch darauf, dass hier wie dort viele Eigenschaften des Gemisches additiv sind, d. h. sich nach der Gesellschaftsrechnung aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten berechnen lassen (S. 104).

Insbesondere gilt dies vom Volumen der Mischkrystalle, welches sehr häufig gleich der Summe der Volumina der Komponenten im freien Zustande ist; man beobachtet mit anderen Worten bei der Mischung zweier Krystalle weder Kontraktion noch Dilatation.

Als Beispiel sei eine Tabelle von Retgers[1]), dem wir sehr genaue Messungen verdanken, über die spezifischen Volumina der Mischkrystalle von Kalium- und Ammoniumsulfat angeführt:

| Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten) | | Spez. Vol. | | Diff. |
|---|---|---|---|---|
| $(NH_4)_2SO_4$ | $K_2SO_4$ | beob. | ber. | |
| 0 | 100 | 0,3751 | (0,3751) | — |
| 5,45 | 94,55 | 0,3885 | 0,3855 | + 0,0030 |
| 8,33 | 91,67 | 0,3879 | 0,3906 | — 0,0027 |
| 15,03 | 84,97 | 0,4042 | 0,4037 | + 0,0005 |
| 18,45 | 81,55 | 0,4080 | 0,4098 | — 0,0018 |
| 20,55 | 79,45 | 0,4112 | 0,4138 | — 0,0026 |
| 26,47 | 73,53 | 0,4270 | 0,4250 | + 0,0020 |
| 29,30 | 70,70 | 0,4305 | 0,4307 | — 0,0002 |
| 42,67 | 57,33 | 0,4572 | 0,4556 | + 0,0016 |
| 65,35 | 34,65 | 0,4990 | 0,4988 | + 0,0002 |
| 83,37 | 16,63 | 0,5311 | 0,5324 | — 0,0013 |
| 100 | 0 | 0,5637 | (0,5373) | — |

Während bei isomorphen Mischungen, soweit bekannt, das obige Gesetz mit grosser Genauigkeit zutrifft, bedarf es einer Modifikation bei isodimorphen Mischungen. Die Sulfate des Magnesiums und Eisens ($MgSO_4 + 7H_2O$, $FeSO_4 + 7H_2O$), von denen das erstere rhombisch, das letztere monoklin krystallisirt, vermögen rhombische und monokline Mischkrystalle zu bilden und besitzen gleichzeitig nur die Fähigkeit beschränkter Mischbarkeit, indem Mischkrystalle von mehr als 54 % und weniger als 81,22 % Magnesiumsulfat nicht (wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur) darstellbar sind, und zwar sind die Mischkrystalle, welche das Mg-Salz im Ueberschuss enthalten, rhombisch, und die, welche das Fe-Salz im Ueberschuss enthalten, monoklin. Versucht man die spezifischen Volume der Mischkrystalle aus denen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 497 (1889); vgl. auch **3.** 289, **4.** 189 (1889), **5.** 436, **6.** 193 (1890), **8.** 6 (1892).

der beiden reinen Salze (Fe 0,5269, Mg 0,5963) zu berechnen, so stösst man auf einseitige Abweichungen; setzt man aber das spezifische Volum des Eisensalzes in den rhombischen Krystallen 0,5333, in den monoklinen 0,5269 und dasjenige des Magnesiumsalzes in den monoklinen 0,5914, in den rhombischen 0,5963, so verschwinden die Abweichungen fast völlig; es ist sehr wahrscheinlich, dass die beiden obigen Zahlen das spezifische Volum des (in Freiheit nicht darstellbaren) rhombischen Eisensalzes, bezw. monoklinen Magnesiumsalzes angeben. Vermuthlich besitzt allgemein in isodimorphen Mischungen jedes Salz ein mehr oder weniger verschiedenes spezifisches Volum, im Einklang mit der Thatsache, dass auch dimorphe Modifikationen im freien Zustande verschiedene Dichte besitzen.

Dass auch die optischen Eigenschaften von Mischkrystallen ausgesprochen additiv sind, geht aus Beobachtungen von Schuster (1878), Dufet (1878), Fock (1880), Bodländer (1882) u. A. hervor; natürlich bringt die Krystallstruktur gewisse Komplikationen mit sich[1]).

**Schmelzen und Gefrieren von Gemischen.** Die Erforschung der Gesetze, welche das Erstarren von flüssigen Gemischen beherrschen, sind deshalb von hervorragender Wichtigkeit auch für die Praxis, weil eine vielbenutzte Trennungsmethode, nämlich die der „fraktionirten Krystallisation“, auf dem theilweisen Erstarren von Gemischen beruht. Die Theorie dieser Erscheinung lässt sich noch keineswegs so vollständig entwickeln, wie die der fraktionirten Destillation, auch bedarf es hier noch sehr der weiteren experimentellen Durcharbeitung. Immerhin sind die Grundprinzipien bereits als sichergestellt anzusehen, wie im Folgenden auseinandergesetzt werden soll.

Beim Erstarren eines Gemisches kann der ausgeschiedene feste Bestandtheil entweder homogen sein, d. h. aus einer einzigen Komponente des Gemisches oder aus einer isomorphen Mischung mehrerer Komponenten bestehen, oder aber es findet eine Absonderung von verschiedenen festen Körpern statt; so kann z. B. eine wässerige Lösung beim Krystallisiren entweder Eis, Salz oder ein Hydrat u. s. w. absondern; es können aber auch mehrere dieser festen Körper gleichzeitig ausfallen. Hierin liegt eine gewisse Komplikation gegenüber der Verdampfung; dort ist das ausgeschiedene Gas natürlich immer homogen.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall, dass aus dem Gemische eine Komponente in reinem Zustande ausfriert; hier lässt sich der einfache Satz ableiten, dass der Erstarrungspunkt eines solchen Gemisches stets niedriger als derjenige der abgeschiedenen Substanz in reinem Zustande liegt.

Der Beweis dieses fundamentalen Satzes ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass, wie wir S. 109 sahen, der Dampfdruck einer Substanz im Gemische stets kleiner ist als im reinen Zustande; der Schmelzpunkt

---

[1]) Vgl. darüber besonders F. Pockels, Jahrb. f. Mineral. S. 117 (1892).

als der Schnittpunkt der Dampfspannungskurve von fester und flüssiger Substanz (vgl. S. 75 u. 141) wird dementsprechend stets herabgedrückt.

Beispiele für obigen Satz lassen sich zahlreich anführen; Salzlösungen gefrieren (d. h. sondern Eis ab) stets bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser; andrerseits sondern sie festes Salz stets bei niederer Temperatur als bei dem Schmelzpunkte des Salzes ab, und man kann daher das Krystallisiren eines gelösten Salzes als ein Ausfrieren desselben bezeichnen, wobei sein Schmelzpunkt durch die Gegenwart des Wassers stark heruntergedrückt ist. Phenol verflüssigt sich bekanntlich bei Gegenwart von Wasser weit unterhalb seines Schmelzpunktes (42°); auch diese Erscheinung ist einfach als Erniedrigung seines Schmelzpunktes in Folge Aufnahme von Wasser zu deuten. Ferner ist die Leichtflüssigkeit der Metalllegirungen eine bekannte und in der Technik vielfach verwerthete hierher gehörige Erscheinung; kohlenstoffreiches Eisen schmilzt niedriger als kohlenstoffärmeres und besonders sind die Legirungen von Rose, Wood, Lipowitz u. A. eklatante Beispiele dafür, wie stark im Gemenge die Komponenten gegenseitig ihren Schmelzpunkt erniedrigt haben. Ebenfalls sind Gemische von Salzen, von Fettsäuren u. dgl., durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichnet. Besonders letzerer Fall ist ausführlich von Heintz[1]) untersucht worden.

Im folgenden Kapitel werden wir sehen, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes verdünnter Lösungen von sehr einfachen Gesetzen beherrscht wird.

Wesentlich anders liegt die Sache, wenn aus einem Gemische eine isomorphe Mischung oder eine chemische Verbindung nach molekularen Verhältnissen (Hydrat, Doppelsalz, Substanz mit Krystallalkohol, Krystallbenzol u. dgl.) ausfriert; dann kann je nach Umständen der Schmelzpunkt niedriger oder höher liegen, als derjenige der Komponenten des Gemisches. So erhöht z. B. Zusatz von β-Naphtol zu Naphtalin den Schmelzpunkt des letzteren und dementsprechend friert hier nicht reines Naphtalin aus, in welchem Falle nothwendig eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfolgen müsste, sondern ein isomorphes Gemisch beider Komponenten[2]). Es ist bemerkenswerth, dass unter den genannten Bedingungen der Schmelzpunkt einer Flüssigkeit durch Zusatz fremder Substanz, ähnlich wie der Siedepunkt, je nach Umständen, erhöht oder erniedrigt werden kann. Aendert mit successive wachsendem Zusatze das ausgeschiedene feste Gemisch kontinuirlich seine Zusammensetzung, so wird eine in ununterbrochenem Zuge von dem Gefrierpunkte der einen reinen zum Gefrierpunkte der anderen reinen Substanz verlaufende Kurve die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung des Gemisches darstellen; allein dieser Fall scheint zu den Seltenheiten zu gehören, weil in Folge plötzlichen Wechsels der Natur der ausgeschiedenen Substanz, indem an Stelle der einen festen die andere feste Komponente oder neue molekulare Ver-

[1]) Heintz, Pogg. Ann. **92.** 588 (1854).

[2]) van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 388 (1890); van Bijlert, ebenda **8.** 343 (1891).

bindungen der beiden Komponenten, z. B. neue Hydrate, zum Ausfallen gelangen, jene Kurve plötzliche Richtungsänderungen erhält: Beispiele hierzu findet man in den Beobachtungen von Vignon[1]) und Miolati[2]).

In einem Falle stiess man bisher auf die Erscheinung, dass die Zusammensetzung der ausgefrorenen Substanz kontinuirlich mit derjenigen der flüssigen Mischung variirte, dass also der Gefrierpunkt der letzteren in stetiger Kurve, d. h. ohne plötzlichen Richtungswechsel, mit ihrer Zusammensetzung sich änderte, nämlich bei Gemischen isomorpher und gleichzeitig chemisch nahe verwandter Stoffe. Und zwar fand Küster[3]), der diesen Fall zuerst beobachtete, sehr einfache Verhältnisse: der Schmelzpunkt ist hier aus der Zusammensetzung nach der einfachen Mischungsregel berechenbar. Die Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten und gefundenen Schmelzpunkt eines solchen Gemisches ist besser, wenn man mit Molekularprozenten der Komponenten (Anzahl Moleküle auf 100 Moleküle des Gemisches) anstatt mit Gewichtsprozenten rechnet. Nothwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Regel ist, dass der Schmelzfluss die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie der Krystall; experimentell entscheidet man diese Frage am einfachsten durch die Beobachtung, ob der Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches von der Menge des ausgefrorenen Bestandtheiles unabhängig ist oder nicht, ob also die Temperatur während der Erstarrung sich ändert oder nicht; nur im letzteren Falle ändert das Gemisch während der Erstarrung seine Zusammensetzung nicht. In den Fällen, wo das flüssige und das ausgeschiedene feste Gemisch merklich verschiedene Zusammensetzung besassen, traten auch merkliche Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der einfachen Mischungsregel berechneten Schmelzpunkten auf. Besonders schön zeigten Gemische von Hexachlor-α-keto-γ-R-penten ($C_5Cl_6O$) und Pentachlormonobrom-α-keto-γ-R-penten ($C_5Cl_5BrO$) obiges Verhalten, wie folgender Auszug aus Küster's Zahlen zeigt:

| Moleküle $C_5Cl_5BrO$ unter 100 Mol. der Mischung | Gefrierpunkt | |
|---|---|---|
| | beob. | ber. |
| 0,00 | 87,50 | — |
| 5,29 | 87,99 | 88,04 |
| 8,65 | 88,30 | 88,38 |
| 25,32 | 89,85 | 90,09 |
| 42,26 | 91,61 | 91,81 |
| 71,33 | 94,59 | 94,78 |
| 90,45 | 96,67 | 96,74 |
| 98,00 | 97,49 | 97,50 |
| 100,00 | 97,71 | — |

[1]) L. Vignon, Bull. soc. chim. [3] **7.** 387. 656 (1892).
[2]) Miolati, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 649 (1892).
[3]) F. W. Küster, ebenda **5.** 601 (1890); **8.** 577 (1891).

Häufig scheiden sich aber, wie schon erwähnt, mehrere feste Stoffe ichzeitig aus dem erstarrenden Gemische aus; über die Lage des tarrungspunktes in solchen Fällen lässt sich zur Zeit nichts Sicheres sagen, die Erfahrung spricht dafür, dass er sowohl unterhalb wie rhalb des Schmelzpunktes der Komponenten liegen kann. Im allneinen wird in Folge der Abscheidung die Zusammensetzung der ückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Aenderung muss immer dem Sinne erfolgen, mag die Beschaffenheit des ausfrierenden festen eiles sein, wie sie wolle, dass der Erstarrungspunkt der zurückeibenden Flüssigkeit sinkt. Dieser einleuchtende Satz ist ein alogon zu dem, dass der Siedepunkt eines Gemisches während der stillation steigt (S. 112). Fraktionirt man nun ein Gemisch zweier bstanzen durch wiederholtes Ausfrieren, so kommt man schliesslich einer Flüssigkeit von niedrigstem Gefrierpunkte; bringt man sie n Gefrieren, so muss die ausgeschiedene, feste Substanz gleiche sammensetzung wie die zurückbleibende haben, denn andernfalls rde man ja zu einer Flüssigkeit von noch niedrigerem Gefrierpunkte angen; die Flüssigkeit erstarrt also bei konstant bleibender mperatur. Umgekehrt besitzt natürlich auch die feste Substanz en konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen, hmelzpunkt. Eine derartige Substanz — Guthrie[1]), der diese Verltnisse klargestellt hat, nennt sie „eutektische Mischung“ bezw. egirung“ — verflüssigt sich oder gefriert wie eine chemisch einitliche und ist den S. 112 angeführten Gemischen von konstantem depunkte vergleichbar; zur Annahme, dass diese Gemische chemische rbindungen bilden, liegt auch hier weder ein Grund vor, noch wird durch die Erfahrung bestätigt.

So fand Guthrie, dass ein Gemisch von 46,86 % Bleinitrat und ,14 % Kaliumnitrat bei 207° erstarrt und dass man bei Aenderung s Mengenverhältnisses stets zu Gemischen mit höher liegendem starrungspunkte gelangt. Folgende Tabelle enthält die Schmelznkte $t$ einiger eutektischer Wismuthlegirungen, die $p$ Prozent s mit Wismuth legirten Metalls enthalten:

| | $p$ | $t$ |
|---|---|---|
| Blei | 44,42 | 122,7° |
| Zinn | 53,30 | 133° |
| Cadmium | 40,81 | 144° |
| Zink | 7,15 | 248° |

Man kann in der gleichen Weise, d. h. durch wiederholtes Auseren des Schmelzflusses, auch zu eutektischen Gemischen von mehr zwei Komponenten gelangen; so schmilzt das Gemisch

Bi 47,75, Pb 18,39, Cd 13,31, Sn 20,00 %

i 71° und bildet so, von Amalgamen und Legirungen mit Alkalitallen abgesehen, die am niedrigsten schmelzende Legirung unter en bisher bekannten.

[1]) Guthrie, Phil. Mag. [5] **17.** 462 (1884).

Ein wichtiges Beispiel eutektischer Gemische bilden die sogenannten „Kryohydrate“; kühlt man eine Salzlösung ab, so wird sie zunächst Eis absondern und sich daher koncentriren und bei immer stärkerer Abkühlung muss man zu einem Punkte gelangen, wo die Salzlösung bis zur Sättigung koncentrirt ist; hier wird sich demgemäss ein mechanisches Gemisch von Eis und Salz absondern und zwar in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind. Dieser Temperaturpunkt ist also der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Kurve der Gefrierpunktserniedrigung und in diesem Punkte erstarrt die Lösung vollständig bei konstant bleibender Temperatur, sie besitzt, wie eine einheitliche Substanz, einen fixen Gefrierpunkt. Fälschlich hat man sie früher auch als eine solche angesprochen und als „Kryohydrat“ bezeichnet.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz erstarrt, ist gleichzeitig diejenige der tiefsten Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Salz erzeugen kann; so liefert nach Guthrie[1]) Eis und NaCl $-22^0$, Eis und NaJ $-30^0$; die Temperatur der Abscheidung des Kryohydrats wird offenbar um so niedriger liegen, je stärker das Salz den Gefrierpunkt erniedrigt und je löslicher es in Wasser ist. Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker hinuntergedrückt: die Temperatur eines Gemisches von Eis, Salmiak und Natronsalpeter sinkt z. B., wie Mazotto[2]) fand, der die Verhältnisse eingehend untersuchte, bis auf $-31{,}5^0$.

Wahrscheinlich besteht bei den auf dem angegebenen Wege zu erhaltenden eutektischen Gemischen der abgeschiedene Bestandtheil stets aus einem mechanischen Gemische zweier oder mehrerer verschiedener fester Stoffe; allein es giebt, wie schon oben erwähnt, auch flüssige Gemische, die bei konstant bleibender Temperatur zu einem einzigen homogenen Stoffe (Mischkrystall, Hydrat oder dgl.) erstarren. Aendert man die Zusammensetzung solcher Gemische, so wird im Gegensatze zu den eutektischen (= leicht schmelzbaren) Gemischen, der Gefrierpunkt erniedrigt, d. h. jene bilden Gemische von maximalem Gefrierpunkte, so dass man sie passend im Gegensatze zu diesen als „dystektische“ (= schwer schmelzbare) Gemische bezeichnen könnte. So erstarrt nach Roozeboom[3]) ein Gemisch von der Zusammensetzung $FeCl_3 + 12\,H_2O$ bei konstant bleibender Temperatur ($37^0$) zum festen Hydrat; ändert man das Mengenverhältniss, gleichviel in welchem Sinne, sei es durch Hinzufügen von $FeCl_3$, sei es von $H_2O$, so resultiren in beiden Fällen Gemische von niederem Erstarrungspunkte.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist vorauszusehen, dass die verschiedenen Gattungen von Mischungen, die wir oben kennen gelernt

[1]) Guthrie, Phil. Mag. (4) **16.** 446; (5) **2.** 211; **6.** 35. 105.
[2]) Mazotto, Beibl. **15.** 323 (1891).
[3]) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. **10.** 477 (1892).

haben, auch bei ihrem allmäligen Erstarren charakteristische Unterschiede aufweisen müssen. Ein „eutektisches" sowohl wie ein „dystektisches Gemisch" erstarrt wie eine reine Substanz bei einem bestimmten konstant bleibenden Temperaturpunkte. Im Falle, dass die Zusammensetzung der ausfrierenden Substanz kontinuirlich sich ändert mit derjenigen der zurückbleibenden flüssigen, wird beim Erkalten der Flüssigkeit die Temperatur verlangsamt sinken, sobald die Ausscheidung beginnt und die latente Schmelzwärme ins Spiel kommt; diese Verlangsamung erreicht ihr Ende, nachdem innerhalb eines längeren oder kürzeren Temperaturintervalles kontinuirlich das Ganze erstarrt ist. Im Falle, wo jene Bedingung nicht erfüllbar ist, sondern wo beim Erkalten zweimal oder noch öfter plötzlich neue Substanzen zur Ausscheidung gelangen, wird die Temperatur entsprechend oft verlangsamt sinken, eine von Rudberg schon 1830 beobachtete Erscheinung („mehrfacher Schmelzpunkt"). Uebrigens kann der Gang der Abkühlung durch Ueberkaltungserscheinungen, sowie durch nachherige allmälige allotrope Umwandlung der festen Ausscheidungen erheblich beeinflusst werden[1].

Schliesslich sei noch eines Unterschiedes zwischen mechanischen Gemengen fester Körper und einheitlicher Substanz bezüglich ihres Verhaltens beim Schmelzen gedacht. Eine einheitliche Substanz schmilzt stets bei ihrem Schmelzpunkte und es ist nicht möglich, sie auch nur eine kurze Zeit oberhalb desselben im festen Aggregatzustande zu erhalten. Anders bei Gemengen; man kann sehr fein gepulverte und vermengte Gemische zweier Metalle längere Zeit oberhalb des Schmelzpunktes erhalten, welcher der Legirung in den angewandten Mengenverhältnissen entspricht. Im Gegensatze zu homogenen festen Körpern findet also bei Gemengen fester Stoffe kein Zusammenfallen von Schmelzpunkt und Gefrierpunkt statt.

Wohl aber ist bisweilen bei grobmechanischen Gemengen eine Verflüssigung auch bei Temperaturen zu erzielen, die unterhalb des niedrigst schmelzenden liegen. Erhitzt man bei etwa 200° ein Gemisch von gepulvertem Zinn und Blei, so findet nach einigen Stunden Verflüssigung statt, trotzdem die Metalle einzeln erst bei 230° bezw. 325° schmelzen; mischt man 1 Thl. Cadmium, 1 Thl. Zinn, 2 Thle. Blei, 4 Thle. Wismuth (Legirung von Wood) und erhitzt unter Anwendung schwachen Druckes im Wasserbade, so beobachtet man nach einigen Stunden oder Tagen Verflüssigung, trotzdem sämmtliche Komponenten oberhalb 200° schmelzen (Hallock[2]). Ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat schmilzt nach wenigen Stunden auf 100° erhitzt, trotzdem beide Komponenten einzeln oberhalb 300° sich verflüssigen (Spring[3]).

**Thermodynamik isomorpher Gemische.** Die Betrachtungen, welche wir oben (S. 113) vom thermodynamischen Standpunkte aus an

[1] Vgl. darüber Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., **1.** 1023 (1891).
[2] Hallock, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 378 (1888).
[3] Spring, Ebenda S. 536.

flüssigen Gemischen angestellt haben, lassen sich in ihren wesentlichen Grundzügen ohne weiteres auf die festen Gemische übertragen. Mit der Vereinigung zweier Krystalle zu einem neuen homogenen Mischkrystall wird im allgemeinen eine gewisse Abnahme der **Gesammtenergie** $U$ verbunden sein, die wir auch hier als Mischungswärme bezeichnen können. Experimentelle Daten hierüber liegen freilich, soviel mir bekannt, noch nicht vor. Doch liesse sich zweifellos die Mischungswärme aus der Differenz der Lösungswärmen von Mischung und ihren Komponenten einfach und genau ermitteln.

Was ferner die mit der Vermischung verbundene Abnahme der freien Energie betrifft, so müssen wir natürlich wiederum einen Weg ausfindig machen, um den Mischkrystall reversibel und isotherm sich bilden zu lassen. Streng genommen könnten wir uns hier der gleichen Methode bedienen, die bei den flüssigen Gemischen zum Ziele führte, nämlich der isothermen Destillation oder richtiger Sublimation, und wir würden so die gleichen Formeln, wie im früheren Falle, erhalten. Allein da die Dampfdrucke von Krystallen fast immer zu klein sind, als dass wir Aussicht hätten, sie zu messen, so müssen wir uns nach einem anderen Wege umsehen, und ein solcher bietet sich dar in der **isothermen Auflösung und Krystallisation.** Indem wir zu den beiden Komponenten etwa Wasser isotherm und reversibel hinüberdestilliren, bringen wir die Krystalle gleichfalls isotherm und reversibel in Lösung. Hierauf vermischen wir die beiden Lösungen, ein Vorgang, der, wie wir in der Theorie der verdünnten Lösungen (siehe nachfolgendes Kapitel) sehen werden, ebenfalls isotherm und reversibel geleitet werden kann. Entziehen wir nunmehr der so entstandenen Lösung beider Komponenten durch isotherme Destillation das Wasser, so können wir den Mischkrystall züchten. Sind uns die Löslichkeitsbedingungen des Mischkrystalls und seiner Komponenten, sowie die Dampfspannungen der von ihnen gebildeten Lösungen bekannt, so bietet hiernach die Berechnung der bei der Mischung zu gewinnenden Maximalarbeit, sowie die Anwendung des zweiten Hauptsatzes keine Schwierigkeit; anstatt des Wassers können wir natürlich auch nach Belieben ein anderes Lösungsmittel wählen, wobei wir die gleiche maximale Arbeit erhalten. Die Bedingung der Identität dieser Arbeiten führt zu gewissen Löslichkeitsbedingungen für die verschiedenen Lösungsmittel. Da wir jedoch uns mit diesen Betrachtungen auf einem experimentell noch gar zu wenig bebauten Gebiete befinden, mögen diese Andeutungen genügen. Nur so viel ist jetzt schon mit Sicherheit zu schliessen, dass jene maximale Arbeit von derselben Grössenordnung ist, wie bei flüssigen Gemischen, und dass demnach kein Zweifel darüber obwalten kann, dass die isomorphen Mischungen durch gegenseitige molekulare Durchdringung, nicht durch eine abwechselnde Ueberlagerung sehr dünner Lamellen, wie wohl gelegentlich angenommen, entstanden sind.

Die Analogie zwischen flüssigen und isomorphen Gemischen zeigt sich auch darin, dass ebenso, wie Maximaltension und Zusammensetzung

des von flüssigen Gemischen entsandten Dampfes kontinuirlich mit dem Mengenverhältniss der Komponenten variirt, so auch Koncentration und Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Mischkrystallen stetig mit dem Mengenverhältniss der Komponenten sich ändert. Im dritten Buch wird auf diesen Gegenstand, der uns bereits zu weit in das Gebiet der Verwandtschaftslehre hineinführen würde, zurückzukommen sein.

V. Kapitel.

## Die verdünnten Lösungen.

**Allgemeines.** Eine Klasse der flüssigen und festen Gemische, welche durch ihr in vieler Hinsicht besonders einfaches Verhalten die Aufmerksamkeit der neuesten Forschung in hohem Grade auf sich gelenkt hat, bilden die „verdünnten Lösungen“, d. h. Gemische, welche eine Komponente im grossen Ueberschuss im Vergleich zu den übrigen enthalten; erstere bezeichnen wir in diesem Falle als das „Lösungsmittel“, letztere als „gelöste Stoffe“.

Ein näheres Eingehen auf das Verhalten der verdünnten Lösungen rechtfertigt sich aus mehrfachen Gründen; zunächst haben sich hier die Lehrsätze der Thermodynamik mit ganz besonderem Erfolge anwenden lassen und zu Resultaten seltener Einfachheit und Durchsichtigkeit geführt, deren Reflex umgekehrt wieder jene Prinzipien zu erhellen und von neuen Seiten zu beleuchten vermochte; der von van't Hoff bei der Untersuchung der Lösungen eingeschlagene Weg kann geradezu als typisch für die Behandlung derartiger Fragen gelten. Sodann gewinnt das Studium der verdünnten Lösungen ein hohes praktisches Interesse, wenn man bedenkt, dass die Mehrzahl der chemischen Prozesse, mit denen der Analytiker operirt, und welche die Aufmerksamkeit des Thier- und Pflanzenphysiologen in Anspruch nehmen, sich in verdünnter wässriger Lösung abspielen; schliesslich hat gerade die Beschäftigung mit den Eigenschaften der verdünnten Lösungen, obwohl viele der hier erhaltenen Resultate zunächst unabhängig von jeder Molekularhypothese gewonnen wurden, zu einer Fortbildung unserer molekularen Vorstellungen geführt, die eine ganz neue Phase auf diesem Gebiete bedeutet (vgl. Buch II Kap. 7).

Ihren Ausgangspunkt nahmen die Forschungen auf diesem Gebiete von der Beantwortung der Frage, welches die maximale Arbeit sei, die beim Zusatz von reinem Lösungsmittel zu einer Lösung in maximo zu gewinnen ist; nachdem Wege zur Lösung des Problems gefunden waren, lieferte seine experimentelle Bearbeitung unerwartet übersichtliche Resultate, deren Einfachheit eine theoretische Deutung verlangte, und diese bestand, wie wir weiter unten sehen werden, in einer ungeahnten Erweiterung der Regel von Avogadro.

**Osmotischer Druck.** Zur Beantwortung der Frage, welche maximale Arbeit man bei der Vermischung einer verdünnten Lösung mit reinem Lösungsmittel gewinnen kann, könnten wir den gleichen Weg einschlagen, dessen wir uns oben (S. 114) bedienten, als wir vor dem gleichen Probleme bezüglich der Vermischung zweier Flüssigkeiten standen; die daselbst entwickelten Formeln sind ohne weiteres auf unseren Fall zu übertragen, wenn wir das reine Lösungsmittel zur Lösung isotherm hinüberdestilliren lassen. Wir werden weiter unten hierauf zurückkommen und wenden uns zunächst einer einfacheren und anschaulicheren Vorrichtung zu, welche die Vermischung oder Entmischung isotherm und reversibel zu vollziehen erlaubt. Die glückliche Benutzung dieser Vorrichtung war der Kunstgriff, vermöge dessen van't Hoff (1885) fast mit einem Schlage die hier vorhandenen Gesetzmässigkeiten aufdeckte, derselbe Kunstgriff übrigens, dessen wir uns bereits oben (S. 100) bei einer ähnlichen Frage mit Vortheil bedienten.

Denken wir uns z. B. über eine Zuckerlösung reines Wasser geschichtet; wie bekannt, erleidet solch ein System alsbald eine Veränderung, indem der Zucker von unten nach oben, also von Orten höherer zu solchen niederer Koncentration, zu wandern beginnt, und der Diffusionsprozess, wie man diese Erscheinung nennt, erreicht erst dann sein Ende, wenn die Koncentration überall in der Lösung die gleiche geworden ist. Denken wir uns nun aber die Lösung von dem darüber geschichteten Wasser durch eine sogenannte „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“ Wand getrennt, d. h. eine Wand, die dem Wasser freien Durchgang gestattet, nicht aber dem darin gelösten Zucker; die Folge wird offenbar sein, dass der Zucker auf die Wand, die ihn an seinem Bestreben hindert, die ganze Lösung zu erfüllen, einen Druck ausübt. Ist die Wand in einem Cylinder verschiebbar, wie es die Fig. 12 zeigt, in welcher $L$ die Lösung und $W$ das darüber geschichtete Wasser bedeutet, beides durch die soeben beschriebene Wand getrennt, so haben wir die gewünschte Vorrichtung, um die Mischung isotherm und reversibel zu vollziehen. Wenn der Stempel heruntergedrückt wird, so wird der in $L$ befindliche Zucker komprimirt, indem Wasser von $L$ nach $W$ hinübertritt; wird der Stempel umgekehrt gehoben, so tritt Wasser von $W$ nach $L$ hinüber und die Zuckerlösung verdünnt sich dementsprechend. Aus der Thatsache allein, dass, wenn wir uns den Stempel entfernt dächten, der Zucker nach dem reinen Wasser vermöge Diffusion hinwandern würde, folgt mit Nothwendigkeit, dass auf den Stempel in der Richtung der Pfeile ein Druck ausgeübt wird, und je grösser dieser Druck ist, um so grösser ist offenbar die Arbeit, welche der gelöste Zucker während seiner Ausdehnung, d. h. während er durch die halbdurchlässige Wand neues Lösungsmittel aufnimmt, zu leisten vermag; den Betrag dieser Arbeit erhalten wir aus dem Produkt von Druck und dem Volumen, um welches der Stempel verschoben wird.

Fig. 12.

W W L

Den mit einer solchen Vorrichtung gemessenen Druck bezeichnen wir als „den osmotischen Druck der Lösung“. Seine Analogie mit dem von einem Gase auf die umschliessenden Wände ausgeübten Druck springt in die Augen. Denken wir uns Lösung und Lösungsmittel entfernt, den Raum $L$ mit einem Gase ausgefüllt, den Raum $W$ hingegen evakuirt, so haben wir offenbar eine ganz analoge Versuchsanordnung, indem dann an Stelle des osmotischen Druckes der gewöhnliche Gasdruck wirksam wird. Es besitzen eben die Moleküle eines Gases, ebenso wie die eines gelösten Stoffes, das Bestreben, den grösstmöglichen Raum einzunehmen und ebenso, wie wir die Moleküle eines Gases durch Dilatation beliebig weit von einander entfernen können, so ist das Gleiche für die Moleküle eines gelösten Stoffes zu erzielen, dadurch dass wir immer weitere Mengen von reinem Lösungsmittel hinzusetzen.

**Direkte Messung des osmotischen Druckes.** Es fragt sich nun, ob wir im Stande sind, die obige Versuchsanordnung zu realisiren, ob wir also über Wände von den verlangten Eigenschaften verfügen können. Dies ist nun thatsächlich der Fall; die halbdurchlässigen Wände kommen fertig gebildet in der Natur vor, und, wenigstens in gewissen Fällen, gelang auch ihre künstliche Darstellung. Die Niederschlagsmembran, welche sich an der Grenzfläche einer Kupfersulfat- und Ferrocyankaliumlösung bildet und aus Ferrocyankupfer besteht, besitzt nach den Versuchen M. Traube's [1]) die Eigenschaft, durchlässig zu sein für das Wasser, nicht aber für viele im Wasser gelöste Substanzen, z. B. nicht für Rohrzucker. Als Pfeffer [2]) daher eine mit einem Steigrohr versehene und mit Zuckerlösung, die mit ein wenig Kupfersulfat versetzt war, gefüllte Thonzelle in eine schwache Lösung von Ferrocyankaliumlösung tauchte, bildete sich zunächst im Innern der Thonzelle eine Niederschlagsmembran. Hierdurch wurden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber das Wasser am Passiren der Zellwand. Die Folge davon ist die oben beschriebene Druckwirkung auf die halbdurchlässige Membran; da letztere aber nicht nachgeben kann, weil sie in die widerstandsfähige Thonzelle eingelagert ist, so wird nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion umgekehrt ein Zug auf die Lösung ausgeübt werden, der sie von der Membran hinwegzutreiben sucht. Diesem Zuge kann Folge geleistet werden, indem die Lösung in dem Steigrohr unter gleichzeitigem Eindringen von Wasser emporsteigt, und zwar wird die Steighöhe so gross werden, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck das weitere Eindringen von Wasser verhindert. Dieser hydrostatische Gegendruck ist natürlich, nachdem Gleichgewicht eingetreten, gleich dem osmotischen Druck der Lösung. Da es sich, wie wir weiter unten sehen werden, meistens um nach

---

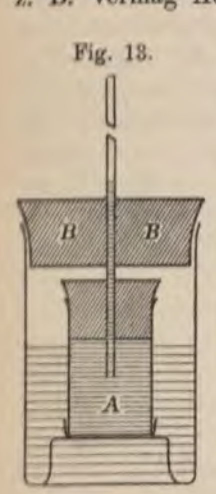
[1]) Archiv f. Anatomie und Physiologie. 1867. S. 87.
[2]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

mehreren Atmosphären zählende Drucke handelt, so zog Pfeffer vor, anstatt eines offenen Manometers ein geschlossenes Quecksilbermanometer zu benutzen, und erreichte so ausser dem Vortheil der schnelleren Einstellung, dass der Eintritt grösserer Wassermengen und die damit verbundenen schwer kontrollirbaren Koncentrationsänderungen vermieden wurden.

Operirt man mit der Ferrocyankupfermembran, so ist darauf zu achten, dass sie auch für manche gelöste Stoffe (z. B. Salpeter, Salzsäure, viele Farbstoffe) permeabel ist, also diesen gelösten Stoffen gegenüber nicht den verlangten Bedingungen genügt; wie zu erwarten, sind die osmotischen Wirkungen in solchen Fällen zu klein. Der Umstand, dass Adie [1]) bei einer Wiederholung der Versuche Pfeffer's, welch letzterer übrigens die Bedeutung dieses Kardinalpunktes klar erkannt und deutlich genug betont hat, hierauf nicht genügend achtete, macht den grössten Theil der von ihm mitgetheilten Messungen zu einer Verwerthung für die Theorie des osmotischen Drucks unbrauchbar. — Uebrigens sind auch einige andere Niederschlagsmembrane, wie solche von Ferrocyanzink, gerbsaurem Leim u. s. w., zur Anwendung gekommen.

Auf der auswählenden Löslichkeit beruht die Wirksamkeit einer von mir [2]) benutzten halbdurchlässigen Membran. Durch Wasser z. B. vermag Aether, der ja in Wasser theilweise löslich ist, hindurchzudiffundiren, nicht aber ein in Aether gelöster Stoff, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Um der trennenden Wasserhaut Halt zu geben, lagerte ich das Wasser, ähnlich wie Pfeffer die Ferrocyankupfermembran in die Thonzelle, in eine pflanzliche oder thierische Membran ein. Mittels des beigezeichneten, einfachen Apparates (Fig. 13) lässt sich die Wirksamkeit einer osmotischen Zelle bequem (z. B. auch in der Vorlesung) demonstriren. Ein Glasrohr *A*, am einfachsten ein Stück abgesprengtes Probirrohr, wird an seinem unteren Ende mit in lauwarmes Wasser getauchter Schweinsblase fest umbunden; oben wird es durch einen gut schliessenden Korken abgesperrt, der in seiner Mitte durchbohrt ist. Nachdem man die Zelle mit reichlich mit Benzol versetztem Aether vollständig erfüllt hat, steckt man ein gut schliessendes, ziemlich enges Steigrohr hinein und taucht die Zelle in ein weiteres, mit Aether gefülltes Gefäss. Der (nicht luftdicht schliessende) Kork *B* dient dazu, einerseits die Verdunstung des Aethers zu beschränken, andrerseits die Zelle zu halten. Damit durch die lösende Wirkung des Aethers die in der Membran befindliche Wasserhaut nicht zerstört wird, muss Lösung und reines Lösungsmittel vorher mit

Fig. 13.




[1]) Journ. of Chem. Soc. 1891. S. 344.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 6. 37 (1890).

Wasser gesättigt sein. Dadurch, dass man den im Innern der Zelle befindlichen Aether mit einer färbenden, in Wasser unlöslichen Substanz versetzt, macht man den Versuch besser sichtbar und überzeugt sich gleichzeitig vom guten Schluss der Membran. Um ein Ausbauchen der Membran zu verhindern, stellt man sie, wie in Fig. 13 angedeutet, auf einen kleinen, mit Drahtnetz überzogenen Dreifuss. Nachdem die Zelle einige Zeit sich selber überlassen worden, beobachtet man ein durch den osmotischen Druck des Benzols erzeugtes Ansteigen der Aethersäule, das häufig in einer Stunde mehr als einen Decimeter beträgt.

Eine sehr elegante Methode, um auf optischem Wege Lösungen gleichen osmotischen Druckes oder sogenannte „isosmotische Lösungen" aufzusuchen, wurde von Tammann[1]) beschrieben, der zu einer Kupfersulfatlösung einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung fügte. Der Tropfen umgiebt sich sofort mit der Niederschlagsmembran; je nachdem der osmotische Druck in der inneren oder äusseren Lösung grösser ist, wird die Zelle sich ausdehnen oder zusammenziehen, indem Wasser ein- oder austritt. Die durch den osmotischen Strom hervorgerufenen Koncentrationsänderungen beobachtete Tammann mit einem Schlierenapparat; wenn die Schlieren ausbleiben, ist der osmotische Druck innen und aussen der gleiche. Fügt man zu den Lösungen der beiden Membranogene fremde, durch die Membran nicht diosmirende Substanzen, so lässt sich auch deren osmotische Wirksamkeit vergleichen. Man kann diese Erscheinungen sehr hübsch zur Demonstration verwerthen; bringt man mittels einer Kapillarpipette einen Tropfen starker Ferrocyankaliumlösung in eine mittelstarke Kupfersulfatlösung, so sieht man mit blossem Auge, wie eine Schliere koncentrirter Kupfersulfatlösung von der Zelle nach unten fliesst, als Beleg dafür, dass die innere Lösung fortwährend der äusseren Wasser entzieht. Mit Hülfe eines Skioptikons lässt sich das sehr instruktive Phänomen einem grösseren Auditorium sichtbar machen.

Die halbdurchlässigen Wände und die dadurch bedingten osmotischen Druckkräfte spielen eine eminent wichtige Rolle im Haushalte der belebten Natur, und es verdient hervorgehoben zu werden, dass gerade pflanzenphysiologische Forschungen, u. a. diejenigen von Traube, de Vries und besonders Pfeffer, den Anlass zur näheren Untersuchung des osmotischen Druckes boten, dessen Gesetze die Grundlage der modernen Theorie der Lösungen bilden. So stellt der lebende Protoplasmaschlauch, welcher den Zellsaft der Pflanzen in geschlossener Oberfläche umgiebt, eine für das Lösungsmittel (Wasser) gut durchlässige, für viele im Wasser gelöste Substanzen, insbesondere auch für die im Zellsafte gelösten Stoffe (Glykose, apfelsaures Calcium und Kalium, sowie einige unorganische Salze) völlig undurchlässige Membran dar[2]). Wird daher eine (etwa dem Blatttheile der Trades-

---

[1]) Wied. Ann. **34.** 229 (1888).

[2]) Vgl. besonders die auch für Nichtbotaniker geschriebene Abhandlung von de Vries, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 414 (1888).

cantia discolor entnommene) Pflanzenzelle von einer wässerigen Lösung umspült, in welcher der osmotische Druck grösser ist, als der von den im Zellsaft gelösten Stoffen auf den Protoplasten ausgeübte, so wird letzterer sich kontrahiren; es tritt, wie man sagt, Plasmolyse ein; herrscht hingegen in der äusseren Lösung ein kleinerer osmotischer Druck, so dehnt sich der Protoplasmaschlauch so weit aus, als es die Zellwand gestattet. Man erkennt so, wie es mittels mikroskopischer Beobachtung möglich wird, Lösungen beliebiger Stoffe in Wasser von solcher Koncentration herzustellen, dass sie mit dem Zellsafte isosmotisch (isotonisch) werden. Auch bei den rothen Blutkörperchen [1], bei den Bakterienzellen [2], bei den Nervenzellen [3] liessen sich osmotische Wirkungen nicht nur nachweisen, sondern auch zur Aufsuchung isosmotischer Lösungen verwenden. Natürlich versagen diese Methoden, wenn die gelösten Stoffe entweder eine spezifische Giftwirkung ausüben oder aber durch den Protoplasmaschlauch der betreffenden Zellen diosmiren. Nicht ohne Interesse ist die Bemerkung, dass in den Thier- und Pflanzenzellen unter den verschiedensten Bedingungen der Druck 4—5 Atmosphären beträgt, und dass er etwa den vierfachen Betrag erreicht in denjenigen Protoplasten, welche als Vorrathskammer für gelöste Reservestoffe dienen (z. B. im Zellinhalt der rothen Rüben), sowie in den Zellen der Bakterien; es ist evident, wie sehr letztere durch ihren abnorm hohen Druck bei ihrem Zerstörungswerke unterstützt werden [4]).

Schliesslich mögen die Resultate folgen, die Pfeffer bei der Messung des osmotischen Drucks von in Wasser gelöstem Rohrzucker, dem von ihm am eingehendsten untersuchten Stoffe, erhalten hat; für diese Substanz erfüllt die von Pfeffer benutzte Ferrocyankupfermembran mit grosser Vollkommenheit die Bedingung der Undurchlässigkeit.

Osmotischer Druck einer einprozentigen wässerigen Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen.

| $t$ | Druck | | Diff. |
|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | |
| 6,8 | 0,664 Atm. | 0,665 Atm. | +0,001 |
| 13,7 | 0,691 „ | 0,681 „ | —0,010 |
| 14,2 | 0,671 „ | 0,682 „ | +0,011 |
| 15,5 | 0,684 „ | 0,686 „ | +0,002 |
| 22,0 | 0,721 „ | 0,701 „ | —0,020 |
| 32,0 | 0,716 „ | 0,725 „ | +0,009 |
| 36,0 | 0,746 „ | 0,735 „ | —0,011 |

[1]) Hamburger, ibid. **6.** 319 (1890); vgl. ferner W. Löb, ibid. **14.** 424 (1894); Köppe, ibid. **16.** 261, **17.** 552 (1895); Hedin **17.** 164, **21.** 272 (1897).

[2]) Wladimiroff, ibid. **7.** 524 (1891).

[3]) Tammann, ibid. **8.** 685 (1891).

[4]) Vgl. darüber Tammann, l. c.

Die Zahlen der dritten Kolumne sind nach der Formel

$$P = 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \text{Atm.}$$

berechnet, welche zur Darstellung der Versuche gut geeignet ist, wie die Kleinheit und Unregelmässigkeit der in der letzten Kolumne verzeichneten Differenzen beweist.

Die mit wechselnden Koncentrationen angestellten Messungen lassen sich ähnlich gut durch die Formel

$$P = n\ .\ 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)$$

wiedergeben, wo $n$ den Prozentgehalt der Lösung (Anzahl g Zucker in 100 g Lösung) bedeutet; so betrug bei 13,7° der Druck einer 4prozentigen Lösung 2,74 Atmosphären, während obige Formel 2,73 ergiebt.

Wie man sieht, handelt es sich hier um recht beträchtliche Druckgrössen.

**Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Drucks.** Man stösst jedoch in den meisten Fällen bei dem Versuch, den osmotischen Druck direkt zu messen, auf ausserordentliche experimentelle Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung einer hinreichend widerstandsfähigen und dabei genügend diffusiblen halbdurchlässigen Membran verknüpft sind. Zum Glück gelingt die Messung in fast allen Fällen leicht und sicher nach einer der indirekten Methoden.

Die indirekten Methoden beruhen sämmtlich auf der Messung des Arbeitsaufwandes, welcher bei der Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel erforderlich ist; da nämlich nach dem oben Mitgetheilten der osmotische Druck das direkte Maass jenes Arbeitsaufwandes ist, so erkennt man, dass mit Kenntniss dieses gleichzeitig auch jener sich ergiebt.

Von den mannigfachen Methoden, deren man sich behufs reversibler Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedienen kann, werden wir folgende betrachten:

1. Trennung durch Verdampfung,
2. Trennung durch auswählende Löslichkeit,
3. Trennung durch Auskrystallisiren.

Da nun aber die Trennung nach jeder der drei Methoden auf doppelte Weise erfolgen kann, indem man durch jeden der bezeichneten Prozesse entweder das Lösungsmittel oder den gelösten Körper der Lösung entziehen kann, gelangen wir zu folgenden sechs Methoden der indirekten Messung des osmotischen Drucks.

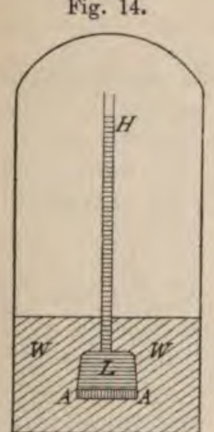
### A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung.

**1. Durch Verdampfung.** Wir erkennen zunächst ohne weiteres, dass der Partialdruck des Lösungsmittels über einer Lösung immer kleiner sein muss als über dem reinen Lösungsmittel bei gleicher

Temperatur. Denn denken wir uns Lösung und reines Lösungsmittel bei gleicher Temperatur nur durch eine halbdurchlässige Wand geschieden, so wird die Lösung sich an Lösungsmittel bereichern; angenommen, der Partialdruck des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels wäre grösser über der Lösung, so würde gleichzeitig ein isothermer Destillationsprozess vor sich gehen, welcher umgekehrt Lösungsmittel aus der Lösung in das reine Lösungsmittel beförderte. Man hätte so einen fortwährend von selbst vor sich gehenden isothermen Kreisprozess, also eine Maschine, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung arbeitete, was dem zweiten Hauptsatze (S. 17) widerstreitet.

Wir wollen im Folgenden uns auf Lösungen nicht flüchtiger Stoffe beschränken, d. h. auf Lösungen, deren Dampfdruck gleich dem oben eingeführten Partialdrucke des Lösungsmittels ist. Die Dampfdruckverminderung, welche das Lösungsmittel durch Auflösen geringer Mengen fremder Substanz erfährt, ergiebt sich dann folgendermassen [1]).

Fig. 14.




Ein osmotisches Steigrohr, welches die Lösung $L$ (Fig. 14) enthält, befinde sich eingetaucht in das Lösungsmittel, z. B. Wasser $W$. Durch die halbdurchlässige Wand $AA$, welche das Steigrohr unten abschliessen soll, wird Wasser eintreten, bis im Steigrohr die Flüssigkeitssäule dem in der Lösung herrschenden osmotischen Drucke entsprechend zur Höhe $H$ über das äussere Niveau gestiegen ist. Das ganze System sei luftdicht abgeschlossen und die konstant gehaltene, allen Punkten gemeinsame Temperatur betrage in absoluter Zählung $T$. Dann muss zwischen dem Dampfdrucke $p$ des Wassers und dem Dampfdrucke $p'$ der Lösung die Beziehung bestehen, dass $p'$ vermehrt um den Druck der auf $W$ lastenden Dampfsäule von der Höhe $H$ gleich $p$ sein muss. Diese Beziehung sagt weiter nichts aus, als dass das System im Gleichgewicht ist; angenommen nämlich, $p'$ wäre grösser als dieser Beziehung entspricht, so würde Wasser fortwährend aus dem Steigrohr nach $W$ destilliren, um dort wieder durch die osmotischen Kräfte nach $L$ transportirt zu werden, kurz, es würde das Wasser fortwährend einen Kreisprozess durchlaufen, d. h. das System würde wiederum eine Maschine repräsentiren, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung beliebig viel äussere Arbeit zu leisten im Stande wäre und deren Existenz dem zweiten Hauptsatze widerspricht.

Ebenso würde umgekehrt, falls $p'$ kleiner als der obigen Beziehung entsprechend wäre, Wasser von $W$ in das Steigrohr hinaufdestilliren, unten wieder aus $L$ in $W$ eintreten, und wiederum, diesmal

---

[1]) Vgl. Gouy u. Chaperon, Ann. chim. phys. [6] **13.** 124 (1888); Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **3.** 115 (1889).

entgegengesetzt, im Kreise herumwandern. Gleichgewicht kann also nur dann eintreten, wenn der Ueberdruck von $p$ über $p'$ gerade durch den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, welche zwischen ihnen sich befindet, kompensirt wird.

Der Druck dieser Dampfsäule ist leicht zu berechnen. Bezeichnet $M_0$ das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ergiebt sich aus der Gasformel

$$pv = 0{,}0821\ T$$

das spezifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Wasser gleich eins, also das Gewicht eines Kubikcentimeters in g zu

$$\frac{M_0}{1000\,v} = \frac{M_0\,p}{0{,}0821\ T\,1000},$$

weil in $v$ Litern $M_0$ g des Dampfes enthalten sind. Statt $p$ können wir auch $p'$ einführen, indem diese beiden Grössen der Voraussetzung gemäss, dass die Lösung verdünnt ist, nur unbedeutend verschieden sind; aus dem gleichen Grunde können wir auch davon absehen, dass strenggenommen die Dichte der Dampfsäule längs des Steigrohrs variirt, und einfach ihren hydrostatischen Druck gleich

$$\frac{H M_0\,p'}{0{,}0821\ T\,.\,1000\,.\,76\,\sigma}\ \text{Atm.}$$

setzen, wenn wir $H$ in Centimeter messen und mit $\sigma$ das spezifische Gewicht des Quecksilbers bezeichnen. Der osmotische Druck der Lösung entspricht dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule $H$; es besteht somit zwischen $H$ und dem ebenfalls in Atmosphären ausgedrückten osmotischen Druck $P$ die Beziehung

$$P = \frac{H\,S}{76\,\sigma},$$

worin $S$ das spezifische Gewicht der Lösung oder das (davon wenig verschiedene) des Lösungsmittels bedeutet.

Eliminiren wir $H$ in dem Ausdruck für den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, indem wir für $H$

$$\frac{P\,76\,\sigma}{S}$$

einführen, so lautet die oben aus der Bedingung des Gleichgewichts abgeleitete Beziehung zwischen jener Grösse und $p$ und $p'$

$$p = p' + \frac{P\,M_0\,p'}{1000\,S\,0{,}0821\ T}$$

und somit erhalten wir den gesuchten Ausdruck für den osmotischen Druck

$$P = \frac{p - p'}{p'}\ \frac{0{,}0821\ T\,1000\,S}{M_0}\ \text{Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

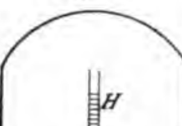
welcher auf einem, vom obigen prinzipiell nicht verschiedenen Wege von van't **Hoff** (1886) gefunden wurde [1]).

[1]) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous. Stockholm 1886. Ein Auszug findet sich: Zeitschr. physik. Chem. **1.** 481 (1887).

Temperatur. Denn denken wir uns Lö
bei gleicher Temperatur nur durch ei
schieden, so wird die Lösung sich an
genommen, der Partialdruck des gesä
mittels wäre grösser über der Lösun
isothermer Destillationsprozess vor sic
Lösungsmittel aus der Lösung in das
Man hätte so einen fortwährend von
thermen Kreisprozess, also eine Masc
Wärme der Umgebung arbeitete, was
widerstreitet.

Wir wollen im Folgenden uns
Stoffe beschränken, d. h. auf Lösung
dem oben eingeführ
mittels ist. Die Da
das Lösungsmittel dı
fremder Substanz e
gendermassen [1]).

Fig. 14.




Ein osmotisches
(Fig. 14) enthält, b
Lösungsmittel, z. B.
durchlässige Wand
abschliessen soll, w
Steigrohr die Flüssi
herrschenden osmoti
Höhe $H$ über das
Das ganze System
die konstant gehalte
Temperatur betrage
muss zwischen dem Dampfdrucke $p$ d
drucke $p'$ der Lösung die Beziehung
um den Druck der auf $W$ lastenden
gleich $p$ sein muss. Diese Beziehung s
das System im Gleichgewicht ist; angeno
als dieser Beziehung entspricht, so wi
dem Steigrohr nach $W$ destilliren, um
tischen Kräfte nach $L$ transportirt zu
Wasser fortwährend einen Kreisprozess
würde wiederum eine Maschine repräse
Wärme der Umgebung beliebig viel äus
wäre und deren Existenz dem zweiten

Ebenso würde umgekehrt, falls
ziehung entsprechend wäre, Wasser vo
destilliren, unten wieder aus $L$ in $W$ ein

[1]) Vgl. Gouy u. Chaperon, Ann. chim.
Zeitschr. phys. Chem. **3.** 115 (1889).

die Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels, 24,25 den Faktor, der cal. auf Literatmosphären reduzirt (S. 13), und

$$t = T - T_0$$

die Siedepunktserhöhung der Lösung bedeutet; $S$ ist wie früher das spezifische Gewicht des Lösungsmittels. Der Faktor 1000 rührt wiederum (s. o.) daher, dass wir das Volumen eines Mols des Lösungsmittels in Litern ausdrücken müssen, um $P$ in Atmosphären zu erhalten. — Formel (6) ist übrigens unabhängig davon, ob der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen gehorcht oder nicht; sie vernachlässigt allein die immerhin geringfügige Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur und dürfte deshalb selbst bei Siedepunktserhöhungen von 5—10° noch brauchbare, d. h. bis auf ca. 1 Prozent richtige Werthe des bei der Temperatur $T_0 + t$ herrschenden osmotischen Drucks liefern.

So beträgt die Erhöhung, welche der Siedepunkt von Benzol durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat pro 100 g Lösungsmittel erfährt, 0,403°; setzen wir nach S. 62 die Verdampfungswärme von Benzol gleich 94,4 cal. bei 80°, so findet sich

$$P = \frac{814{,}9 \,.\, 94{,}4}{24{,}25} \cdot \frac{0{,}403}{(273 + 80)} = 3{,}62 \text{ Atm.}$$

Die Differenz gegen den S. 139 gefundenen Werth (3,76) dürfte sich dadurch erklären, dass bei der früheren Berechnung die Gültigkeit der Gasgesetze für Benzoldampf vorausgesetzt wurde, was eine kleine Ungenauigkeit bedingt (vgl. auch S. 64).

Der osmotische Druck einer wässerigen Lösung vom Siedepunkte $100 + t$ berechnet sich zu

$$P = \frac{0{,}959 \,.\, 536{,}4}{24{,}25} \cdot \frac{t}{273 + 100}$$

oder

$$P = 56{,}8\, t \text{ Atm.}$$

2. **Durch auswählende Löslichkeit.** Die weitgehende Analogie, welche zwischen dem Vorgang der Auflösung und dem der Verdampfung besteht, und von der noch wiederholt die Rede sein wird, erstreckt sich auch darauf, dass ebenso, wie die Dampftension eines Lösungsmittels durch Zusatz einer fremden Substanz heruntergedrückt wird, so auch die Löslichkeit desselben in einem zweiten Lösungsmittel kleiner wird, wenn man in jenem eine fremde Substanz auflöst, und zwar nach denselben Gesetzen. Schütteln wir also zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nur wenig lösen, z. B. Aether und Wasser mit einander, und bezeichnen wir die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser bei der absoluten Temperatur $T$ mit $L$, die Löslichkeit des mit einer fremden Substanz versetzten Aethers bei der gleichen Temperatur mit $L'$, so muss $L'$ immer kleiner als $L$ sein, und für den osmotischen Druck $P$, unter dem die im Aether aufgelöste fremde Substanz sich befindet, lässt sich die Gleichung ableiten:

$$P = \frac{L - L'}{L'} \, \frac{0{,}0819 \; T \, 1000 \; S}{M_0} \text{ Atm.} \quad . \; . \; . \; (7)$$

worin $S$ und $M_0$ wie oben das spezifische Gewicht und das Molekulargewicht des Aethers bezeichnen und welche der Beziehung zwischen Dampfdruckerniedrigung und osmotischem Druck, Gleichung (5), vollkommen analog ist[1]).

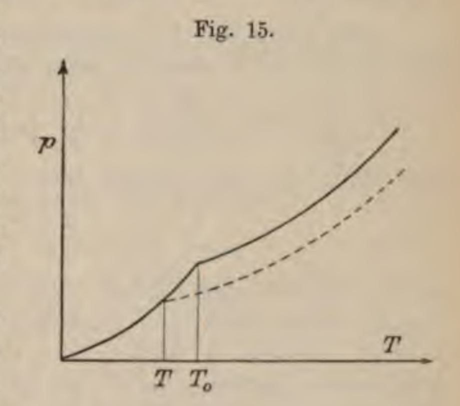
Der Beweis der Gleichung (7) ergiebt sich am einfachsten aus der Bemerkung, dass die Löslichkeit des Aethers im Wasser gleich derjenigen des Aetherdampfes im Wasser sein muss. Da letzterer, wie alle Dämpfe oder Gase, sich nach Henry's Absorptionsgesetz (s. w. u.) proportional seinem Partialdrucke lösen muss, so muss

$$L : L' = p : p'$$

sein, wonach Gleichung (7) sofort als nothwendige Folge von (5) sich ergiebt.

3. **Durch Auskrystallisiren (Ausfrieren).** Aus dem Satze, dass Lösungen beliebiger Stoffe in einem gleichen Lösungsmittel isosmotisch sind, wenn sie gleichen Dampfdruck besitzen, ergiebt sich unmittelbar, dass auch in Lösungen des gleichen Lösungsmittels, welche gleichen Gefrierpunkt besitzen, der gleiche osmotische Druck herrscht. Denn der Gefrierpunkt als der Temperaturpunkt, bei dem das feste Lösungsmittel[2]) (Eis) und die Lösung neben einander existenzfähig sind, muss gleichzeitig derjenige Punkt sein, wo die Dampfspannungskurven der Lösung und des festen Lösungsmittels sich schneiden, wo also beide gleichen Dampfdruck besitzen. Angenommen nämlich, der Dampfdruck des Eises z. B. und derjenige einer wässerigen Lösung wären beim Gefrierpunkte verschieden, so würde ein isothermer Destillationsprozess zu Stande kommen, durch den das Gleichgewicht sofort gestört würde; dieses kann eben nur dann bestehen bleiben, wenn über beiden der Dampf des Lösungsmittels gleiche Dichte besitzt. Lösungen gleichen Gefrierpunktes haben also auch gleichen Dampfdruck, nämlich den des ausgeschiedenen Eises, und sind deshalb isosmotisch.

Fig. 15.




Anschaulich lassen sich die hier obwaltenden Verhältnisse durch beigezeichnetes Kurvendiagramm (Fig. 15) darstellen, welches, wie Fig. 4 S. 75, die Dampfdruckkurve des festen und flüssigen Lösungsmittels, daneben aber noch die punktirt gezeichnete Dampfdruckkurve der Lösung enthält. Letztere muss nach den früheren Betrachtungen unterhalb derjenigen des Lösungsmittels verlaufen, und ihr Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels liegt daher

---

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6. 16 (1890).

[2]) Voraussetzung bei diesen Betrachtungen ist, dass aus der Lösung, wie es thatsächlich fast immer geschieht, das feste Lösungsmittel rein herausfriert. Vgl. dazu den vorletzten Abschnitt dieses Kapitels „feste Lösungen".

unterhalb $T_0$, dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, nämlich bei $T$, woselbst also der Gefrierpunkt der Lösung liegt. $T_0 - T = t$ ist hiernach die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Beziehung, welche zwischen der Gefrierpunktserniedrigung und dem osmotischen Drucke der Lösung besteht, ergiebt sich durch Kombination der für die molekulare Verdampfungswärme λ (S. 63) und Sublimationswärme σ (S. 74) gültigen Gleichungen

$$\lambda = RT^2 \frac{d\,ln p}{dT} \text{ und } \sigma = RT^2 \frac{d\,ln p'}{dT}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

darin bedeutet $p'$ den Dampfdruck des festen, der nach dem soeben besprochenen Satze mit dem der Lösung identisch ist, und $p$ dagegen den des reinen (unterkühlten) flüssigen Lösungsmittels, beide Grössen bezogen auf die Gefriertemperatur der Lösung; durch Integration finden wir

$$ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \mathfrak{C}_1;\ ln p' = -\frac{\sigma}{RT} + \mathfrak{C}_2.$$

Nun werden nach S. 75 beim Gefrierpunkte des reinen Lösungsmittels $T_0$ die Dampfdrucke von festem und flüssigem Lösungsmittel einander gleich, d. h. es wird bei $T_0$

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$ln p_0 = -\frac{\lambda}{RT_0} + \mathfrak{C}_1;\ ln p_0 = -\frac{\sigma}{RT_0} + \mathfrak{C}_2.$$

Eliminiren wir die Integrationskonstanten $\mathfrak{C}_1$ und $\mathfrak{C}_2$ durch Subtraktion der unter einander stehenden Gleichungen:

$$ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right];\ ln \frac{p'}{p_0} = -\frac{\sigma}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

und subtrahiren diese beiden letzten Gleichungen von einander

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{\sigma - \lambda}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

so erhalten wir eine Formel, die uns eine Beziehung liefert zwischen den Erniedrigungen des Dampfdrucks und des Gefrierpunktes einer Lösung, sowie der Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme, d. h. der molekularen Schmelzwärme des Lösungsmittels, und die bereits 1870 von Guldberg[1]) gefunden wurde; darin beträgt $R$ 1,991 wenn wir die Schmelzwärme in cal. ausdrücken.

In Formel (4) S. 138 eingesetzt wird

$$P = \frac{\rho}{M_0} ST\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right],$$

wenn wir setzen $\rho = \sigma - \lambda$, oder vereinfacht, ganz ähnlich wie Gleichung (6) S. 139

---

[1]) Compt. rend. **70.** 1349 (1870).

$$P = \frac{Swt}{T_0} \text{ oder } P = \frac{1000\, S \,.\, w}{24{,}25} \frac{t}{T_0} \text{ Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Darin bedeutet $w = \frac{\rho}{M}$ die in cal. ausgedrückte Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel, $T_0$ seine Schmelztemperatur, $S$ sein spezifisches Gewicht und $t = T_0 - T$ die Gefrierpunktserniedrigung.

Es wird z. B. der Gefrierpunkt des Benzols ($5{,}5^0$) durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat auf 100 g Lösungsmittel um $0{,}840^0$ erniedrigt; seine Schmelzwärme beträgt 30,08 cal., sein spezifisches Gewicht beim Schmelzpunkt 0,8875. Der osmotische Druck der Lösung ergiebt sich also

$$P = \frac{887{,}5 \,.\, 30{,}08}{24{,}25} \cdot \frac{0{,}840}{273 + 5{,}5} = 3{,}324.$$

Für Wasser beträgt

$$\frac{1000\, S \,.\, w}{24{,}25\; T_0} = \frac{1000 \times 79{,}6}{24{,}25 \times 273} = 12{,}03$$

und somit der Druck einer wässrigen Lösung vom Gefrierpunkte $T_0 - t$

$$P = 12{,}03\, t \text{ Atm.}$$

Nach den gut mit einander stimmenden neuesten Messungen von Abegg (Zeitschr. physik. Chem. **20.** 221, 1896), Ponsot (Bull. soc. chim. [3] **17.** 395, 1897) und Raoult (Compt. rend. **125** vom 25. Nov. 1897) liegt der Gefrierpunkt einer einprozentigen Zuckerlösung bei $-0{,}0546^0$, ihr osmotischer Druck beträgt also 0,657 Atmosphären, was mit der direkten Messung Pfeffer's (0,649) ausgezeichnet stimmt. — Uebrigens sieht man aus obiger Formel, dass einem Tausendstel Grade, also einer bereits ziemlich schwierig messbaren Grösse, ein Druck von 0,012 Atmosphären, d. h. ca. 91 mm Hg entspricht, der sich unschwer bis auf ein Promille bestimmen liesse, wenn man nur im Besitze sicher und schnell genug funktionirender semipermeabler Membrane wäre.

Wegen der einfachen Bestimmbarkeit der Gefrierpunktserniedrigung kommt in praxi von allen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes die eben beschriebene weitaus am häufigsten zur Anwendung; ihre experimentelle Ausführung werden wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen kennen lernen.

## B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung.

1. **Durch Verdampfen.** Wir betrachten zwei Lösungen des gleichen Stoffes im gleichen Lösungsmittel von sehr nahe gleicher Koncentration; der osmotische Druck des gelösten Stoffes in Lösung I betrage $P$, sein Dampfdruck über der Lösung $p$, das Volum der Lösung, welches eine g-Molekel gelöst enthält, betrage $V$, während mit $v$ das Volumen bezeichnet werden soll, welches die g-Molekel im Gaszustande unter dem Drucke $p$ einnimmt. Bei Lösung II seien die entsprechenden Grössen $P + dP$, $p + dp$, $V - dV$, $v - dv$. Wir führen nun folgenden Kreisprozess bei der konstant gehaltenen Temperatur $T$ aus. Aus Lösung I setzen wir eine g-Molekel des gelösten Stoffes in Freiheit, wobei gegen den osmotischen Druck die Arbeit $PV$ und vom Dampfdruck $p$ die Arbeit $pv$ geleistet wird; hierauf komprimiren wir die nun im gasförmigen Zustande befindliche g-Molekel von $v$ auf $v - dv$, wobei die Arbeit $p\,dv$ geleistet werden muss; drittens bringen wir die g-Molekel in Lösung II, wobei gegen den Gasdruck die Arbeit $(p + dp)\,(v - dv)$ aufzuwenden ist und der osmotische Druck die

Arbeit $(P + dP)$ $(V - dV)$ leistet. Schliesslich bringen wir die g-Molekel aus Lösung II in I zurück, wobei der osmotische Druck die Arbeit $PdV$ verrichtet und wodurch alles wieder in den anfänglichen Zustand zurückgebracht ist. Da die Summe der aufgewendeten Arbeit, vermindert um die vom System geleistete, bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozess gleich Null sein muss, so wird

$$PV - pv + pdv + (p + dp)(v - dv) - (P + dP)(V - dV) - PdV = 0,$$

oder vereinfacht und unter Hinweglassung der Grössen, welche klein zweiter Ordnung sind,

$$vdp = VdP. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

2. **Durch auswählende Löslichkeit.** Bringen wir zwei, einander nur wenig lösende Flüssigkeiten zusammen, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, und lösen einen dritten Körper auf, z. B. Jod, so wird sich dieser zwischen den beiden Lösungsmitteln vertheilen. Bezeichnen wir mit $P_1$ und $V_1$ den osmotischen Druck und das von einer g-Molekel des gelösten Stoffes eingenommene Volum für das eine, mit $P_2$ und $V_2$ die entsprechenden Grössen für das zweite Lösungsmittel, so können wir mittels eines, dem soeben ausgeführten vollkommen analogen Kreisprozesses leicht die Beziehung

$$V_1 dP_1 = V_2 dP_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

ableiten.

3. **Durch Auskrystallisiren.** Das in der Praxis bei weitem am häufigsten angewendete Mittel, um einen gelösten Körper aus seiner Lösung zu entfernen, besteht darin, dass man mittels geeigneter Temperaturveränderung jenen aus seiner gesättigten Lösung auskrystallisiren lässt.

Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation eines Stoffes aus seinem gesättigten Dampfe und wir erkennen auch leicht, dass die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und Verdampfung keine bloss äusserliche, sondern eine tief in dem Wesen der Sache begründete ist. Denn wenn ein fester oder flüssiger Körper verdampft, so werden seine Molekeln durch eine Expansivkraft — wir nennen sie „Dampftension" — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen, eben den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes. Ganz ebenso liegt nun aber die Sache auch, wenn ein fester Körper in Lösung geht; auch in diesem Falle werden seine Molekeln durch eine gewisse Expansivkraft — wir wollen sie als „Lösungstension" bezeichnen — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. Wir haben S. 62 durch thermodynamische Betrachtung der Verdampfung die Clausius'sche Formel abgeleitet, welche zwischen der Aenderung des Dampfdrucks mit der Temperatur, der Volumzunahme beim Verdampfen und der Verdampfungswärme eine einfache Beziehung herstellt; auf einem völlig entsprechenden Wege können wir nun auch,

indem wir die Verflüchtigung des Stoffes anstatt im Vakuum in Lösung vor sich gehen lassen und den Prozess durch Anwendung einer halbdurchlässigen Wand reversibel machen, eine Beziehung ableiten zwischen der Aenderung der Lösungstension mit der Temperatur, der Volumzunahme bei der Auflösung und der Lösungswärme eines festen Körpers, und man erhält so ohne Weiteres

$$Q = T \frac{dP}{dT} (V - v').$$

Hierin bedeutet $Q$ die Wärmemenge, welche absorbirt wird, wenn die g-Molekel eines festen Körpers bei dem konstant erhaltenen osmotischen Druck $P$ der bei der Temperatur $T$ gesättigten Lösung in letztere übergeht, $V$ das Volumen, welches eine g-Molekel des in der gesättigten Lösung befindlichen Körpers, und $v'$ das Volumen, welches eine g-Molekel des Körpers vor der Auflösung einnimmt (van't Hoff)[1].

Ist der in Lösung gehende Körper eine Flüssigkeit, so tritt dadurch, dass sich das Lösungsmittel gleichzeitig auch in jener löst, eine Komplikation ein, welcher übrigens leicht Rechnung getragen werden kann.

**Die Gesetze des osmotischen Drucks.** Die Gesetze des osmotischen Drucks werden offenbar die Fragen betreffen, wie der osmotische Druck 1. von dem Volum der Lösung (Koncentration), 2. von der Temperatur, 3. von der Natur des gelösten Körpers, 4. von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Antwort hierauf, welche natürlich nur das Experiment hat liefern können, d. h. die direkte oder indirekte Messung des osmotischen Drucks in möglichst zahlreichen Fällen, ist überaus einfach ausgefallen und hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass der osmotische Druck unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und im Uebrigen den Gasgesetzen gehorcht (van't Hoff). Das überaus mannigfaltige Beweismaterial, das zur Aufstellung dieses Satzes nöthigte, wird in den nachfolgenden Abschnitten besprochen werden.

**Osmotischer Druck und Koncentration.** Den Druck der Rohrzuckerlösungen fand Pfeffer der Koncentration proportional (S. 135); die längst bekannten Regeln, wonach die Dampfspannungserniedrigung (Gesetz von Wüllner) und die Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) gelöster Stoffe der Koncentration proportional wachsen, sind im Lichte der S. 137 u. 142 entwickelten Formeln dahin zu interpretiren, dass für den osmotischen Druck das Gleiche gilt. Bezeichnen wir die Anzahl gelöster g-Molekeln pro Liter mit $c$, so wird

$$P = c \times \text{konst.},$$

und beachten wir, dass

[1] Vgl. auch van Deventer u. van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. 9. 43 (1891).

$$c = \frac{1}{V}$$

ist, wenn $V$ dasjenige Volum der Lösung bezeichnet, welches eine g-Molekel gelöster Substanz enthält, so wird

$$PV = \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Mariotte-Boyle'sche Gesetz.

**Osmotischer Druck und Temperatur.** Die Pfeffer'schen Messungen des Drucks von Rohrzuckerlösungen liessen sich gut durch die Formel

$$P = 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)$$

darstellen; der Temperaturkoefficient 0,00367 ist nun aber identisch mit dem des Gasdrucks, d. h. der osmotische Druck ist der absoluten Temperatur proportional.

Dies Resultat wird durch ein einfaches, von v. Babo bereits 1848 entdecktes und in neuerer Zeit wiederholt experimentell verificirtes Gesetz bestätigt, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung $\frac{p - p'}{p}$ einer verdünnten Lösung, und somit auch der Quotient $\frac{p}{p'}$, von der Temperatur unabhängig ist. Beachten wir nämlich, dass in der Gleichung (5) S. 138

$$P = \frac{0{,}0821\ T\ 1000\ S}{M_0}\ ln\ \frac{p}{p'}$$

$S$ dem Volum $V$ der Menge von Lösungsmittel, die auf eine bestimmte Quantität gelöster Substanz (z. B. eine g-Molekel) kommt, umgekehrt proportional zu setzen, und dass nach Babo's Gesetz der Ausdruck

$$\frac{0{,}0821}{M_0}\ ln\ \frac{p}{p'}$$

von der Temperatur unabhängig ist, so folgt auch auf diesem Wege

$$PV = T \times \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Gesetz von Gay-Lussac. Dieses Gesetz werden wir weiter unten thermodynamisch sicher begründen; hier sei nur noch bemerkt, dass aus den zahlreichen Bestimmungen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen übereinstimmend der Satz folgt, dass die auf gleiche räumliche[1]) Koncentrationen bezogenen osmotischen Drucke der gleichen verdünnten Lösung bei diesen beiden Temperaturpunkten sich wie die absoluten Temperaturen des Siedepunkts und Schmelzpunkts verhalten.

---

[1]) Eine solche Reduktion ist nothwendig, weil die Wärmeausdehnung der Lösung das Volum des gelösten Stoffes vergrössert.

**Osmotischer Druck und Verdünnungswärme.** Wenn man eine verdünnte Lösung mit weiterem Lösungsmittel versetzt, so wird (wenn keine Dissociationserscheinungen auftreten) weder Wärme entwickelt noch äussere Arbeit geleistet; die Gesammtenergie bleibt also bei diesem Vorgange ungeändert. Leitet man ihn daher in der Weise, dass man gleichzeitig äussere Arbeit gewinnt, so muss die Lösung sich um den äquivalenten Betrag abkühlen, gerade wie es bei einem Gase der Fall war (S. 51). Komprimirt man umgekehrt mittels der S. 130 gezeichneten osmotischen Vorrichtung die Lösung, so muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die aufgewendete Arbeit in der Lösung als Wärme wiedererscheinen. Wir können diesen Satz auch dahin ausdrücken, dass der Energieinhalt einer gelösten Substanz vom Volumen der Lösung unabhängig ist.

Verschieben wir einen osmotischen Stempel um das Volumen $v$ und wenden wir Gleichung (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf diesen Prozess an, so wird darin

$$U = 0,$$

und daher die maximale Arbeit

$$A = T \frac{dA}{dT} \text{ oder integrirt } A = T \times \text{konst.},$$

d. h. $A$ ist der absoluten Temperatur proportional. Nun ist

$$A = Pv;$$

es muss also der osmotische Druck gleichfalls der absoluten Temperatur proportional sein. Letzteren Satz fanden wir oben durch die Erfahrung bestätigt; wir erkennen nunmehr, dass für seine Gültigkeit nothwendig und hinreichend ist, dass die Verdünnungswärme Null sei (van't Hoff, 1885).

Bei koncentrirteren Lösungen ziemlich allgemein, zuweilen aber auch bei verdünnten (wenn nämlich mit dem Vorgang der Verdünnung Bildung neuer oder Spaltung vorhandener Molekülkomplexe verbunden ist), hat die Verdünnungswärme einen positiven oder negativen Werth; es ergiebt dann auch die Beobachtung keine Proportionalität zwischen absoluter Temperatur und osmotischem Druck (vgl. S. 162 den Abschnitt „ideale koncentrirte Lösungen").

**Osmotischer Druck und Natur der gelösten Substanz.** Von Raoult ist 1883 auf Grund eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterials der Satz aufgestellt worden, dass, wenn man im gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen auflöst, sein Gefrierpunkt gleich stark erniedrigt wird; bald darauf (1887) erkannte derselbe Forscher, dass für die Erniedrigung der Dampfspannung (und natürlich auch für die Erhöhung des Siedepunktes) das Gleiche gilt. Nun besitzen aber Lösungen gleichen Gefrierpunktes

und gleicher Dampfspannung gleichen osmotischen Druck; also lassen sich die Regeln von Raoult in den Satz zusammenfassen, dass man Lösungen gleichen osmotischen Drucks erhält, wenn man in einem gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen zur Auflösung bringt.

**Osmotischer Druck und Gasdruck.** In den vorangehenden Abschnitten liess sich auf Grund vieler experimenteller Ergebnisse zeigen, dass der osmotische Druck gelöster Substanzen in der gleichen Weise vom Volum und der Temperatur abhängt, wie der Gasdruck, dass ferner hier wie dort die in der Volumeinheit befindlichen (gelösten oder gasförmigen) Moleküle für die Grösse des Druckes maassgebend sind und dass schliesslich die Analogie zwischen dem Verhalten gelöster und vergaster Substanzen auch in dem Satze ihren Ausdruck findet, wonach der Energieinhalt in beiden Fällen bei konstanter Temperatur vom eingenommenen Volumen unabhängig ist; da liegt es nun nahe, den osmotischen Druck gelöster Substanzen seinem absoluten Betrage nach mit dem Gasdruck zu vergleichen, den man unter entsprechenden Verhältnissen beobachten würde.

Aus den Beobachtungen, die Pfeffer an wässrigen Lösungen von Rohrzucker angestellt hat, und denen die Formel (S. 135)

$$P = n\, 0{,}649\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \text{Atm.}$$

gerecht wurde, berechnet sich der Druck einer einprozentigen Lösung bei 0° zu 0,649 Atmosphären; das Volum von 100 g Lösung beträgt bei 0° 99,7 ccm, und dasjenige, welches ein Mol Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$) enthält, somit 342 × 99,7 ccm oder 34,1 Liter. Aus den Gasgesetzen (S. 43) berechnet sich nun aber der Druck in einem Raume $v$, der gerade ein Mol eines Gases enthält, für $T = 273$ zu

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{0{,}0821\ .\ 273}{34{,}1} = 0{,}657\ \text{Atm.}$$

Diese Zahl stimmt auffallend mit der direkt gefundenen (0,649) überein und vollständig ist die Uebereinstimmung mit dem S. 143 aus dem Gefrierpunkt berechneten Werthe (0,657); d. h. der osmotische Druck gelösten Rohrzuckers ist gerade so gross, wie der Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und die gelöste Substanz den gleichen Raum bei gleicher Temperatur in Gasform erfüllend zurückliesse.

Für den gelösten Rohrzucker gilt also dieselbe Zustandsgleichung wie für ein Gas

$$PV = RT = 0{,}0821\ T\ \text{Literatm.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wenn wir unter $P$ den in Atmosphären bei der absoluten Temperatur $T$ gemessenen osmotischen Druck einer Lösung verstehen, die in $V$ Litern ein Mol gelöster Substanz enthält.

Dass dies Resultat allgemeine Gültigkeit besitzt, wird durch die

vielfachen indirekten Messungen des osmotischen Drucks bestätigt. Diskutiren wir zunächst einen von Raoult[1]) rein empirisch gefundenen Satz, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, gleich der Anzahl der gelösten Moleküle $n$ dividirt durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels $N$ ist. Dies besonders an verdünnten ätherischen Lösungen sehr gut bestätigte Gesetz führt also zu der Beziehung

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

Setzen wir diesen Werth für die relative Dampfspannung in Formel (1) S. 137 ein, so wird

$$P = \frac{n}{N} \; \frac{0{,}0821 \; T \; 1000 \; S}{M_0} .$$

Nun ist $NM_0$ die Anzahl $g$ des Lösungsmittels, welche $n$ Moleküle des gelösten Stoffes enthalten, $\frac{NM_0}{1000\,S}$ das Volumen jener Menge in Litern, weil $S$ das spezifische Gewicht des Lösungsmittels darstellt, und daher

$$\frac{NM_0}{n \; 1000 \; S} = V$$

das Volumen der Lösung in Litern, welches eine g-Molekel enthält. Es resultirt somit wiederum die Zustandsgleichung

$$P = \frac{0{,}0821 \; T}{V} \quad \text{oder} \quad PV = 0{,}0821 \; T \; \text{Literatm.}$$

Für die relative Löslichkeitserniedrigung hat sich bei Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln das analoge Gesetz herausgestellt[2]): Die relative Löslichkeitserniedrigung ist gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes dividirt durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels; es ist somit

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{n}{N} .$$

Führen wir diese Gleichung in die S. 140 mitgetheilte Beziehung (7) ein, welche die Löslichkeitserniedrigung mit dem osmotischen Drucke verknüpft, so wird wiederum in gleicher Weise wie oben

$$PV = RT = 0{,}0821 \; T.$$

Dasselbe beweisen schliesslich die Messungen des osmotischen Druckes, welche nach der Gefriermethode angestellt sind. Mit der Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch

---

[1]) **Raoult**, Zeitschr. physik. Chem. **2**. 353 (1888).

[2]) **Nernst**, Zeitschr. physik. Chem. **6**. 19 (1890).

Auflösen von Salzen erfährt, haben sich insbesondere Blagden (1788), Rüdorff (1861) und de Coppet (1871) beschäftigt, ohne jedoch zu einfachen und allgemein gültigen Gesetzmässigkeiten zu gelangen. Es rührt dies daher, dass, wie weiter unten ausgeführt werden wird, wegen der elektrolytischen Dissociation der Salze in wässeriger Lösung die Verhältnisse hier komplizirter und die Gesetzmässigkeiten demgemäss versteckter liegen, als bei Anwendung anderer gelöster oder lösender Stoffe. Sobald daher Raoult sich vorwiegend der Untersuchung von Körpern der organischen Chemie zuwandte, konnte er alsbald, gestützt auf ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, die Gültigkeit folgenden merkwürdigen Satzes nachweisen:

Löst man in einem beliebigen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen beliebiger Substanzen auf, so wird der Gefrierpunkt um gleich viel erniedrigt.

Bezeichnen wir die durch den Zusatz von $m$ g fremder Substanz zu 100 g des Lösungsmittels hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung mit $t$, so muss nach dem Raoult'schen Satze mit Hinzuziehung des Gesetzes von Blagden (S. 145)

$$t = E\frac{m}{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

sein, wenn wir mit $M$ das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezeichnen; es ist die Gefrierpunktserniedrigung also dem Molekulargehalte an gelöster Substanz proportional. Der Proportionalitätsfaktor $E$ ist unabhängig von der Natur der zugesetzten Substanz, wohl aber ändert er sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Raoult nennt diese Grösse die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung" des betreffenden Lösungsmittels; ihre physikalische Bedeutung ist einfach die, dass sie die Gefrierpunktserniedrigung angiebt, welche man beobachten würde, wenn man in 100 g eines Lösungsmittels eine g-Molekel einer beliebigen Substanz auflöste, vorausgesetzt, dass bis zu so grossen Koncentrationen die nur für verdünnte Lösungen streng gültige Proportionalität zwischen Molekulargehalt und Gefrierpunktserniedrigung bestehen bliebe.

Vergleichen wir die Regel von Raoult mit Gleichung (10) S. 143

$$P = \frac{Swt}{T_0},$$

welche die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunktserniedrigung giebt; multipliziren wir beide Seiten obiger Gleichung mit $V$, d. h. demjenigen Volum des Lösungsmittels, das ein Mol gelöster Substanz enthält, so wird mit Anwendung der Gasgleichung (13) auf die Gefriertemperatur $T_0$

$$PV = RT_0 = \frac{SVwt}{T_0}.$$

Nun ist $SV$ diejenige Gewichtsmenge Lösungsmittel, die in der

Lösung auf 1 Mol gelöster Substanz kommt; da aber $m$ g Substanz, d. h. $\frac{m}{M}$ Mol auf 100 g Lösungsmittel kommen sollen, so muss

$$S\,V = \frac{100\,M}{m}$$

sein. Oben eingesetzt wird

$$R\,T_0 = \frac{100\,M w\,t}{m\,T_0}$$

oder

$$t = \frac{R\,T_0^{\,2}}{100\,w} \cdot \frac{m}{M} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16)$$

Gleichungen (15) und (16) werden identisch, wenn man

$$E = \frac{R\,T_0^{\,2}}{100\,w} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (17)$$

setzt; nach (17) kann man also die von Raoult empirisch gefundene molekulare Gefrierpunktserniedrigung aus der Gaskonstanten $R$, der absoluten Schmelztemperatur $T_0$ und der Schmelzwärme $w$ des Lösungsmittels berechnen (van't Hoff, 1885).

Wenn $w$ in cal. ausgedrückt wird, so müssen wir $R$ in gleichem Maasse zählen, d. h. 1,991 setzen (S. 52). — Für Wasser beträgt

$$T_0 = 273, \; w = 80{,}3 \text{ cal.};$$

somit

$$E = \frac{1{,}991 \, . \, 273^2}{8030} = 1{,}85,$$

während nach den neuesten Bestimmungen an sehr verdünnten Lösungen (l. c. S. 143 und Raoult, Compt. rend. **124.** 885, 1897) als wahrscheinlichster Werth

$$E = 1{,}84$$

zu folgern sein dürfte. Die Uebereinstimmung würde vollkommen sein, wenn $w$ etwas zu niedrig bestimmt worden und richtiger 80,7 anstatt 80,3 zu setzen wäre.

Die nachfolgende Tabelle enthält die beobachteten und nach van't Hoff berechneten Werthe der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für eine Reihe verschiedener Lösungsmittel.

| Lösungsmittel | $E$[1]) beobachtet | $E$ berechnet | $T_0 - 273$ | $\varkappa$[2]) |
|---|---|---|---|---|
| Wasser | 18,4 | 18,5 | 0° | 80,3 |
| Stickstoffdioxyd | 41 | 43—37 | —10° | 32—37 |
| Ameisensäure | 27,7 | 28,4 | 8,5° | 55,6 |
| Essigsäure | 39 | 38,8 | 16,7° | 43,2 |
| Stearinsäure | 44 | 48 | 64° | 47,6 |
| Laurinsäure | 44 | 45,2 | 43,4° | 43,7 |
| Palmitinsäure | 44 | 55 | 55° | 39,2 |
| Caprinsäure | 47 | — | 27° | — |
| Phenylpropionsäure | 88 | — | 48,5° | — |
| Stearin | 51 | — | 55,6° | — |
| Aethal | 62 | — | 46,9° | — |
| Aethylendibromid | 118 | 119 | 7,9° | 13 |
| Chloralalkoholat | 78 | — | 46,2° | — |
| Benzol | 49 | 51 | 5,5° | 30 |
| Diphenyl | 82 | 84 | 70,2° | 28,5 |
| Diphenylmethan | 67 | — | 26° | — |
| Naphtalin | 71 | 69,4 | 80° | 35,5 |
| Phenol | 74 | 76 | 39° | 25 |
| p-Monobromphenol | 107 | — | 63° | — |
| p-Kresol | 74 | 73 | 34° | 26 |
| Thymol | 83 | 85 | 48,2° | 27,5 |
| Anethol | 62 | — | 20,1° | — |
| Benzophenon | 95 | 96 | 48° | 21,5 |
| Urethan | 50 | 50 | 48,7° | 41 |
| Urethylan | 44 | — | 50° | — |
| Acetoxim | 55 | — | 59,4° | — |
| Azobenzol | 82 | 82 | 66° | 27,9 |
| Nitrobenzol | 70,7 | 69,5 | 5,3° | 22,3 |
| p-Toluidin | 52 | 49 | 42,5° | 39 |
| Diphenylamin | 88 | 98,6 | 50,2° | 21,3 |
| Naphtylamin | 78 | 92,5 | 47,5° | 22,3 |

Raoult hatte anfänglich vermuthet, dass zwischen den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Lösungsmittel und ihren Molekulargewichten $M_0$ eine einfache Beziehung bestände, wonach $E = 0,62\ M_0$ sein sollte, die sich aber dem wachsenden Beobachtungsmaterial gegenüber nicht bewährte; erst van't Hoff's Theorie lehrte die Werthe von $E$ aus dem Schmelzpunkt und der Schmelzwärme des Lösungsmittels zu berechnen.

**Henry's und Dalton's Absorptionsgesetze.** Für die Dampfspannung eines in Lösung befindlichen Stoffes hat man bereits seit

[1]) Nach den Messungen von Raoult, Ann. chim. phys. (5) **28.** (6) **11**; Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 715; Eykman, ibid. **3.** 113 u. 203; **4.** 497; Ramsay, ibid. **5.** 222.

[2]) Nach den Messungen von Berthelot, Pettersson, Eykman, Battelli, Bruner u. A.

langer Zeit einen einfachen Satz aufgefunden, wonach zwischen jener und der Koncentration Proportionalität besteht. Man spricht ihn gewöhnlich so aus: die Gase lösen sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional (Henry's Absorptionsgesetz, 1803). Soweit der Satz geprüft wurde, was hauptsächlich für die Löslichkeit der permanenten Gase geschehen ist, hat er sich als ein recht genaues Naturgesetz bewährt; natürlich gilt das Gesetz in gleicher Weise auch für gelöste Flüssigkeiten, und es ist demgemäss z. B. der Partialdruck des Alkohols über seiner verdünnten wässerigen Lösung seiner Koncentration im Wasser proportional.

Im Sinne des Henry'schen Gesetzes muss also zwischen der Dampftension $p$ und der Koncentration, demgemäss auch dem osmotischen Druck $P$ des gelösten Stoffes Proportionalität bestehen, was wir durch die Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P}$$

ausdrücken können; vergleichen wir hiermit die S. 144 abgeleitete Beziehung

$$v\,dp = V\,dP,$$

so ergiebt sich durch Division $pv = PV$, d. h. es wird wiederum

$$PV = RT.$$

Für alle Gase oder Dämpfe, die sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen, d. h. dem Henry'schen Absorptionsgesetze Folge leisten, ist also der osmotische Druck dem entsprechenden Gasdruck gleich (van't Hoff, 1885). Aus der nach allem, was wir wissen, sehr genauen Gültigkeit des Absorptionsgesetzes müssen wir schliessen, dass auch der osmotische Druck den Gasgesetzen sehr genau Folge leistet; die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes ist die denkbar einfachste und schärfste experimentelle Bestätigung dafür, dass ein in Lösung befindlicher Stoff auf eine semipermeable Wand ebenso stark drückt, wie er bei gleicher Koncentration und gleicher Temperatur als Gas auf eine gewöhnliche Wand drücken würde.

Wie Dalton 1807 fand, löst sich von einem Gasgemische jedes Gas seinem Partialdrucke entsprechend auf; dies bedeutet offenbar nichts anderes, als dass von den gelösten Gasen jedes einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein zugegen wäre, d. h. für den osmotischen Druck einer Lösung mehrerer Substanzen gilt das gleiche, einfache (ebenfalls von Dalton gefundene) Summationsgesetz, wie für die Gase; demzufolge ist dann auch die Gefrierpunktserniedrigung, die zwei Stoffe in gemeinschaftlicher Lösung hervorbringen, gleich der Summe der Erniedrigungen, die sie für sich allein erzeugen würden, und das Gleiche gilt von der Dampfspannungs- und Löslichkeitserniedrigung, vorausgesetzt natürlich, dass keine gegenseitige chemische Einwirkung statthat, die zu einer Veränderung der Molekülzahl führt.

**Natur des Lösungsmittels.** Die Frage, wie der osmotische Druck einer gelösten Substanz von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, erledigt sich sofort durch den Hinweis, dass er, weil er dem entsprechenden Gasdruck gleich ist, davon überhaupt nicht abhängt.

Einen direkten Beweis liefert eine von Berthelot und Jungfleisch[1]) aufgefundene Regel, die ein Analogon zum Henry'schen Gesetze bildet, wonach ein gelöster Stoff sich zwischen zwei Lösungsmitteln, die einander nur wenig lösen, in konstantem Verhältniss vertheilt. Schüttelt man also z. B. Schwefelkohlenstoff, Wasser und Jod, so ist, unabhängig von der angewendeten Jodmenge, das Verhältniss der Koncentration des Jodes im Schwefelkohlenstoff und im Wasser 410 bei einer Temperatur von 15°.

Führen wir diese Beziehung in die S. 144 aufgestellte Gleichung

$$V_1 \, d P_1 = V_2 \, d P_2$$

ein, so gelangen wir auf einem völlig analogen Wege wie im vorigen Abschnitt zu der Beziehung

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 ,$$

d. h. bei gleicher räumlicher Koncentration ist der osmotische Druck in beiden Lösungen gleich gross. Wir haben also z. B. zu schliessen, dass, wenn wir in einem Liter Wasser und in einem Liter Schwefelkohlenstoff die gleiche Gewichtsmenge Jod auflösen, wir zu zwei Lösungen gleichen osmotischen Drucks gelangen[2]).

**Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe.** Das Ergebniss der vorstehenden Abschnitte lässt sich dahin aussprechen, dass ein umfangreiches Beweismaterial zur Aufstellung des empirischen Satzes nöthigte, wonach der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ebenso gross ist wie der manometrisch zu messende Gasdruck, welchen man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und den gelösten Stoff das gleiche Volum als Gas erfüllend zurückliesse.

Hieraus fliesst nun eine praktische Anwendung der Methoden zur Messung des osmotischen Druckes, welche von der grössten Wichtigkeit ist. Indem man den osmotischen Druck eines Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel bei nicht zu grosser Koncentration bestimmt, erhält man den entsprechenden Gasdruck und ist somit im Besitze aller Daten, um die Dampfdichte des betreffenden Stoffes berechnen zu können, und aus der Dampfdichte ergiebt sich mit Hülfe der Regel von Avogadro das Molekulargewicht. Wir sind so in den Besitz von Methoden gelangt, um das Molekulargewicht auch von solchen Stoffen bestimmen zu können, deren Dampfdichte sich direkt nur schwierig oder überhaupt nicht ermitteln lässt, weil der betreffende

---

[1]) Ann. chim. phys. (4) **26**. 396 (1872).

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **8**. 110 (1891).

Körper sich erst bei zu hoher Temperatur oder überhaupt nicht unzersetzt verflüchtigen lässt. Für die praktische Anwendung ferner ist der Umstand sehr günstig, dass das Molekulargewicht auf diesem Wege bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Methode, den osmotischen Druck zu messen, sich fast immer bequemer bestimmen lässt, als durch eine Messung der Dampfdichte.

Es muss aber betont werden, dass die Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hülfe einer Messung des osmotischen Druckes zunächst eine rein empirische ist. Denn nur die Erfahrung ergab, dass der osmotische Druck ebenso gross ist, wie der Gasdruck, den wir beobachten würden, wenn wir das Lösungsmittel entfernten, und den gelösten Körper als Gas, den gleichen Raum wie vorher erfüllend, zurückliessen. Es ist übrigens gleichgültig, ob wir den Versuch realisiren können oder nicht, d. h. ob der gelöste Stoff überhaupt als Gas unter den entsprechenden Umständen existenzfähig ist; von jedem chemisch wohl definirten Stoffe können wir ja mit Hülfe von Avogadro's Regel den in Rede stehenden Gasdruck, und somit auch umgekehrt, wenn wir mit Hülfe des osmotischen Drucks den entsprechenden Gasdruck gefunden haben, das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes berechnen. Diese Rechnung hat aber zunächst keine andere Basis als eben die durch die Erfahrung in vielen Fällen bestätigte Regel der Gleichheit vom osmotischen Druck und Gasdruck; über den Molekularzustand des in Lösung befindlichen Stoffes insbesondere ist dabei vorläufig gar keine Voraussetzung gemacht.

Diese merkwürdige und höchst auffallende Beziehung zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht verlangt nun aber eine theoretische Deutung; und es ist evident, dass diese Deutung den Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe betreffen wird. Hier muss dann natürlich die Hypothese einsetzen, weil alles hypothetischen Charakters ist, was auf den Molekularzustand eines Stoffes sich bezieht und dementsprechend auf der hypothetischen Annahme einer diskreten Vertheilung der Materie im Raume beruht. Die Wahl, welche bei der Aufstellung einer geeigneten Hypothese zu treffen ist, wird nun aber wohl selten leichter gemacht, wie im vorliegenden Falle.

Die Erkenntniss nämlich, dass ein in verdünnter Lösung befindlicher Stoff den Gasgesetzen gehorcht, legt sofort den Analogieschluss nahe, dass auch der Molekularzustand eines in Lösung befindlichen Stoffes der gleiche ist, wie im Gaszustande, dass mit anderen Worten für jenen Avogadro's Regel Gültigkeit besitzt. Man gelangt so zu der folgenden Hypothese:

Isosmotische Lösungen enthalten im gleichen Volum bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes, und zwar ist diese Anzahl ebenso gross, wie die im gleichen Volum eines idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Drucke befindliche Anzahl (van't Hoff).

Die ausserordentliche Wichtigkeit dieser Verallgemeinerung von

Avogadro's Regel liegt auf der Hand; was ihre Zulässigkeit anlangt, so sei zunächst darauf hingewiesen, dass sie, weil durch einen Analogieschluss einfachster Art gewonnen, an sich von einleuchtender Wahrscheinlichkeit uns entgegentritt. Beinahe mehr jedoch, wie nach der Wahrscheinlichkeit einer Hypothese, hat man nach ihrer Fruchtbarkeit zu fragen, denn nur dadurch, dass eine Hypothese zu neuer, an der Erfahrung geprüfter Erkenntniss führt, beweist sie ihre Existenzberechtigung. Wir acceptiren also im Folgenden van't Hoff's Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel und werden sie, besonders im zweiten Buche, zu weiteren Schlussfolgerungen benutzen.

Man findet häufig in der Litteratur die Angabe, dass erfahrungsgemäss der osmotische Druck den Gasgesetzen, nämlich denen von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro gehorche; es ist dies ein Irrthum von prinzipieller Bedeutung, vor dem deshalb noch besonders gewarnt sei. Ausdruck experimenteller Thatsachen sind von den obigen Gesetzen nur die beiden ersteren: Avogadro's Regel ist natürlich für gelöste Stoffe ebenso hypothetisch wie für Gase und es ist auch nicht abzusehen, wie durch Erfahrungsthatsachen dies je geändert werden sollte.

**Osmotischer Druck und Hydrodiffusion.** Es wurde bereits oben darauf hingewiesen (S. 130), dass schon die bekannte Erscheinung, wonach in einer sich selbst überlassenen Lösung der gelöste Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Koncentration wandert, zu der Konsequenz führt, dass bei einer Verdünnung einer Lösung äussere Arbeit gewonnen werden kann. Der osmotische Druck, welchen wir als rechnerisch bequem zu handhabendes Hülfsmittel kennen gelernt haben, um diese Arbeit zahlenmässig auszudrücken, muss umgekehrt auch maassgebend für obige Erscheinung sein, welche unter dem Namen der „Hydrodiffusion“ oder kurzweg „Diffusion“ allgemein bekannt ist und in vielen Vorgängen der unbelebten Natur wie besonders des thierischen und pflanzlichen Organismus eine hervorragende Rolle spielt.

Dieselbe ist in ihrer Allgemeinheit von Parrot (1815) entdeckt, von Graham[1]) aber erst zum Gegenstande gründlicher Untersuchungen gemacht worden, welche sich vorwiegend auf wässerige Lösungen bezogen; es ergab sich, dass das Diffusionsvermögen mit der Natur des gelösten Stoffes variirt und in allen Fällen mit zunehmender Temperatur stark anwächst. Spätere Untersuchungen lehrten, dass sich für den Vorgang der Diffusion ein einfaches Grundgesetz aufstellen lässt, welches zu dem von Fourier für die Leitung der Wärme aufgestellten in völliger Analogie steht; es sagt aus, dass die treibende Kraft, welche den gelösten Stoff von Orten höherer zu solchen niederer Koncentration hinführt, und somit auch die Geschwindigkeit, mit welcher der gelöste Stoff im Lösungsmittel wandert, dem Koncentrationsgefälle proportional ist; es ist dies Grundgesetz, welches eine völlige mathematische Beschreibung des Diffusionsvorganges ermöglicht, zuerst wohl von Berthollet[2]) vermuthet, dann aber unabhängig später von

[1]) Lieb. Ann. **77.** 56 u. 129 (1851); **80.** 197 (1851).
[2]) Essai de statique chimique. Paris 1803. I. Th. 4. Kap.

Fick[1]) von neuem aufgestellt und einer eingehenden theoretischen wie experimentellen Prüfung unterzogen worden. Im Sinne obigen Gesetzes ist die Salzmenge $dS$, welche in der Zeit $dz$ durch den Querschnitt $q$ eines Diffusionscylinders wandert, wenn an der Stelle $x$ desselben im ganzen Querschnitt die Koncentration $c$, an der Stelle $x + dx$ aber $c + dc$ beträgt

$$dS = - Dq \frac{dc}{dx} dz;$$

$D$ bedeutet eine dem gelösten Stoffe eigenthümliche Konstante, den sogenannten „Diffusionskoefficienten". Ueber die Natur der treibenden Kräfte sagt das Fick'sche Gesetz nichts aus; es ist lediglich formaler Natur. Uebrigens hat die spätere eingehendere Prüfung desselben zu dem Resultate geführt, dass es nur annähernde Gültigkeit insofern beanspruchen darf, als der Diffusionskoefficient im allgemeinen bei höheren Koncentrationen sich mehr oder minder ändert.

Die Theorie der Diffusionserscheinungen auf Grund der modernen Lösungstheorie hat Verfasser[2]) zu entwickeln gesucht. Betrachten wir z. B. die Diffusion des Rohrzuckers in Wasser; schichten wir eine Lösung von reinem Wasser über eine Lösung von Rohrzucker, so beginnt alsbald der gelöste Zucker von Orten höherer zu solchen niederer Koncentration zu wandern und dieser Vorgang erreicht erst dann sein Ende, wenn die Koncentrationsunterschiede völlig ausgeglichen sind. Es kommt hierbei offenbar die gleiche Expansivkraft des gelösten Stoffes zur Wirkung, welche wir als osmotischen Druck kennen gelernt haben, und der Vorgang ist seinem Wesen nach vollkommen dem Ausgleiche der Dichtigkeitsänderungen ähnlich, welche durch irgend eine Ursache in Gasen erzeugt sind, und zwar sind die wirkenden Kräfte unter entsprechenden Umständen auch von gleicher Grösse. Trotzdem stellt sich in einem Gase Gleichheit der Dichte sehr schnell her, während der gelöste Stoff nur äusserst langsam und träge sich verschiebt; der Grund hiervon ist darin zu suchen, dass der Bewegung der Gasmoleküle sich äusserst geringe, derjenigen der in Lösung befindlichen Moleküle enorm grosse Reibungswiderstände entgegenstellen.

Die Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes ergiebt sich daraus, dass die treibenden Kräfte, die von Druckunterschieden herrühren, dem Koncentrationsgefälle proportional sind. Da wir aus den Gesetzen des osmotischen Druckes aber ausserdem die absolute Grösse der treibenden Kräfte berechnen und die Diffusionsgeschwindigkeit direkt messen können, so wird es möglich, die Reibungswiderstände, welche die gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, im absoluten Maasse zu berechnen. Bei Durchführung der entsprechenden Rechnung (vgl. darüber Buch II Kap. 7) gelangt man für den Reibungswiderstand $K$ zu der Formel

[1]) Pogg. Ann. **94.** 59 (1855).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 613 (1888).

$$K = \frac{1,99}{D} \times 10^9 \, (1 + 0,00367 \, t),$$

worin $D$ den bei der Temperatur $t$ gemessenen Diffusionskoefficienten bedeutet. Für Rohrzucker berechnet sich z. B. $K$ bei 9°, woselbst $D = 0,312$, zu $6,7 \times 10^9$ kg Gewicht, d. h. um eine g-Molekel Rohrzucker (= 342 g) mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde im Lösungsmittel (Wasser) zu verschieben, bedarf es dieses enormen Zuges, dessen Grösse in der Kleinheit der Molekeln und der dadurch bedingten grossen Reibungsfläche ihren Grund findet.

**Gültigkeitsbereich der Gesetze der Lösungen.** Es entsteht nunmehr die Frage, ob die Gesetze des osmotischen Druckes, die wir theils auf Grund direkt erhaltener, theils thermodynamisch erweiterter Erfahrungen erschlossen haben, genaue und ausnahmslose Gültigkeit besitzen. Obwohl die direkten wie die indirekten Messungen des osmotischen Druckes im Punkte der Genauigkeit noch weiterer Ausbildung bedürfen, so lässt sich so viel doch schon mit ziemlicher Sicherheit ersehen, dass jene Gesetze nur annähernde Gültigkeit besitzen und dass sie bei wachsender Koncentration des gelösten Stoffes an Genauigkeit immer mehr einbüssen. Die Analogie zu den Gasgesetzen bleibt also auch in diesem Punkte bestehen, und es ist bemerkenswerth, dass nach den bisherigen Erfahrungen der osmotische Druck koncentrirter Lösungen gerade wie der Druck stark komprimirter Gase fast immer schneller zunimmt, als es dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze entsprechen würde.

Es ist jedoch zu beachten, dass die Betrachtungen dieses Kapitels bisher ausnahmslos sehr verdünnte Lösungen voraussetzten; wir wollen nunmehr die Aufgabe behandeln, den osmotischen Druck koncentrirter Lösungen zu berechnen.

**Osmotischer Druck bei hohen Koncentrationen.** Die Werthe des osmotischen Drucks sind bereits bei mässigen Koncentrationen sehr beträchtlich; in einer Lösung z. B., die im Liter ein Mol eines gelösten Stoffes (z. B. 46 g Alkohol) enthält, beträgt er bei 0° 22,4 Atmosphären, wie wir durch unmittelbare Anwendung der Gasgesetze (S. 43) finden. Da kaum Aussicht vorhanden ist, eine für solche oder noch höhere Drucke hinreichend widerstandsfähige halbdurchlässige Wand zu finden, so sind wir lediglich auf die indirekte Messung des osmotischen Drucks koncentrirter Lösungen angewiesen.

Die Berechnung dieser Grösse liefert uns den Arbeitsaufwand, dessen wir behufs Trennung der beiden Komponenten des Gemisches, wie wir eine koncentrirte Lösung ja auch bezeichnen können, benöthigen, eine Aufgabe, die wir S. 114 bereits allgemein betrachtet haben. Die im Nachfolgenden auszuführenden Rechnungen sind also wesentlich eine spezielle Anwendung der dort entwickelten Prinzipien, jedoch mit Berücksichtigung der Erfahrungen, die wir bei der Betrachtung einer

besonderen Art von Gemischen, nämlich den verdünnten Lösungen, gemacht haben.

Aus der Betrachtung der isothermen Destillation fanden wir für den osmotischen Druck S. 138 Gleichung (4)

$$P = \frac{S}{M_0} R\,T ln \frac{p}{p'}$$

oder

$$P \frac{M_0}{S} = R\,T ln \frac{p}{p'};$$

in letzterer Gleichung steht links die osmotische, rechts die bei isothermer Destillation aufzuwendende Arbeit; die Gleichheit beider Grössen bleibt nach dem zweiten Hauptsatz Gleichung (c) S. 20 in allen Fällen bestehen.

Nun ist der Ausdruck der bei der isothermen Destillation zu leistenden Arbeit auch für beliebig koncentrirte Gemische anwendbar (S. 115), wenn nur für den Dampf des Lösungsmittels die Gasgesetze gelten und die Differenz der spezifischen Volumina von Lösungsmittel und Lösung gegen dasjenige des gesättigten Dampfes zu vernachlässigen ist. Von diesen beiden Bedingungen wird letztere wohl immer zutreffen und, wenn erstere nicht erfüllt ist, so lässt sich dem leicht Rechnung tragen, wenn man nur die Zustandsgleichung des Dampfes kennt.

Die osmotische Arbeit andrerseits ist auch bei beliebig koncentrirten Lösungen gleich dem osmotischen Druck mal dem Volum, um welches der Stempel gesenkt werden muss, damit ein Mol des Lösungsmittels herausgepresst wird; aber es braucht dies Volum nicht nothwendig, wie es bei verdünnten Lösungen der Fall ist, dem Volumen des herausgepressten Lösungsmittels genau gleich zu sein. Diese Bedingung ist offenbar nur dann erfüllt, wenn bei Zusatz einer kleinen Menge reinen Lösungsmittels zur Lösung das Volum der letzteren um dasjenige der zugesetzten Menge Lösungsmittel ansteigt, d. h. bei dieser Vermischung weder Kontraktion noch Dilatation stattfindet. Doch dürfte diese Voraussetzung auch bei starken Koncentrationen fast immer zulässig sein.

Fügen wir z. B. zu 100 g einer 50prozentigen wässerigen Zuckerlösung 2 g reines Wasser, so erhalten wir eine $\frac{50}{1,02} = 49,02$prozentige Lösung; das spezifische Gewicht der ersten beträgt bei 17,5° 1,2329 $S$, des zweiten 1,2275 $S$, wenn $S$ dasjenige des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur bezeichnet. Die Volumzunahme beträgt

$$\frac{100+2}{1,2275\,S} - \frac{100}{1,2329\,S} = \frac{1,987}{S},$$

während sie $\frac{2}{S}$ betragen sollte, wenn keine Kontraktion stattfände. Die Berechnung einer Anzahl ähnlicher Beispiele zeigt, dass die Anwendung der Gleichung (3) S. 183

$$d\,v = \frac{M_0}{S}\,d\,x$$

selbst bei 20—30prozentigen Lösungen meistens weniger als 1 Prozent Fehler mit sich bringt. — Auch die Berücksichtigung des Umstandes, dass es sich strenggenommen um die Vermischung einer komprimirten (weil innerhalb der osmotischen Zelle befindlichen) Lösung und nicht komprimirten Lösungsmittels handelt, kann hieran nur wenig ändern, weil die Kompressibilität von Flüssigkeiten immerhin sehr geringfügig ist. Uebrigens soll im Folgenden, um unnöthige Komplikationen zu vermeiden, die sachlich unbedenkliche Voraussetzung eingeführt werden, dass die Lösung inkompressibel sei.

Bezeichnen wir die somit auch für beliebig koncentrirte Lösungen definirte osmotische Arbeit mit $\Pi$, so haben wir

$$\Pi = P \frac{M}{S} (1 + \varepsilon) \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

worin $\varepsilon$ die relative Volumzunahme beim Vermischen von 1 Mol Lösungsmittel mit einer grossen Menge (unter dem Druck $P$ befindlicher) Lösung, also eine meistens zu vernachlässigende Grösse bedeutet; ferner ist

$$\Pi = R T \ln \frac{p}{p'} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

mit den oben erwähnten, ziemlich belanglosen Einschränkungen.

Der zweite Hauptsatz, Gleichung (e) S. 25, liefert

$$\Pi - q = T \frac{d\Pi}{dT} \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

worin $q$ die Wärmeentwicklung beim Hinzufügen von 1 Mol Lösungsmittel zu einer grossen Menge der betrachteten Lösung bedeutet. Aus (2) und (3) folgt die schon S. 117 erhaltene Relation

$$q = - R T^2 \frac{\partial \ln \frac{p}{p'}}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

wo auch die Bedeutung von

$$q = \frac{\partial Q(x)}{\partial x}$$

näher besprochen ist. Wenn $q = 0$, ist $\ln \frac{p}{p'}$ von $T$ unabhängig, $\Pi$ also nach (2) auch bei koncentrirten Lösungen der absoluten Temperatur proportional.

Auch die genauere Berechnung der osmotischen Arbeit aus der Gefrierpunktserniedrigung koncentrirter Lösungen bietet keine besonderen Schwierigkeiten.

Behufs strengerer Integration der Gleichungen (8) S. 192 setzen wir, wie S. 65,

$$\lambda = \lambda_0 - (C_1 - C_p) T \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

und entsprechend für die Sublimationswärme $\sigma$

$$\sigma = \sigma_0 - (C_2 - C_p) T, \quad \ldots \ldots \quad (6)$$

worin $C_1$ und $C_2$ die Molekularwärme des flüssigen und des festen Lösungsmittels bedeuten. Die Integrale werden (vgl. S. 65)

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{C_1 - C_p}{R} \ln T + \mathfrak{C}_1 \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

$$\ln p' = - \frac{\sigma_0}{RT} - \frac{C_2 - C_p}{R} \ln T + \mathfrak{C}_2 \quad \ldots \ldots \quad (8)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten $\mathfrak{C}_1$ und $\mathfrak{C}_2$ beachten wir wieder, wie S. 142, dass bei $T_0$

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$ln\, p_0 = -\frac{\lambda_0}{R T_0} - \frac{C_1 - C_p}{R} ln\, T_0 + \mathfrak{C}_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$ln\, p_0 = -\frac{\sigma_0}{R T_0} - \frac{C_2 - C_p}{R} ln\, T_0 + \mathfrak{C}_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

(7) — (8) — (9) + (10) liefert

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{\sigma_0 - \lambda_0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] + \frac{C_1 - C_2}{R} ln \frac{T_0}{T} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Setzen wir, wie S. 140, $t = T_0 - T$ und entwickeln

$$ln \frac{T_0}{T} = ln \left(1 + \frac{t}{T}\right) = \frac{t}{T} - \frac{t^2}{2\,T^2} + \frac{t^3}{3\,T^3}$$

in einer Reihe, die wir mit dem dritten Gliede abbrechen, so nimmt (11) die Form an

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2)\, T_0}{T_0\, T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3}\right]. \quad (12)$$

Nun ist aber nach (5) und (6)

$$\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2)\, T = \rho,$$

worin die Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme bei $T_0$, also nach S. 74 die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur des Lösungsmittels bedeutet; somit wird (12)

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[\frac{\rho}{T_0\, T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3}\right] \quad . \quad . \quad (13)$$

und die osmotische Arbeit bei der Temperatur $T$ des Gefrierpunktes der Lösung

$$\Pi = R\, T ln \frac{p}{p'} = t \left[\frac{\rho}{T_0} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^2}\right]. \quad . \quad (14)$$

Wünschen wir die osmotischen Arbeiten, die wir nach (14) für die mit den Koncentrationen wechselnden Gefriertemperaturen erhalten, sämmtlich auf die gleiche Temperatur, etwa den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels $T_0$, zu beziehen, so können wir dies leicht mit Hülfe der Gleichung (4) ausführen, deren Integral

$$ln \frac{p}{p'} = \frac{q}{R\, T} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

liefert; denn da es sich nur um eine Korrektion handelt, so können wir $q$ mit hinreichender Genauigkeit als konstant ansehen. Für $T_0$ wird (15)

$$\left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = \frac{q}{R\, T_0} + \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

(13) — (15) + (16) giebt

$$\left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = \frac{t}{R} \left[\frac{\rho - q}{T_0\, T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3}\right]$$

und die osmotische Arbeit für die Temperatur $T_0$ folgt

$$\Pi_0 = R\, T_0 \left(ln \frac{p}{p'}\right)_{T_0} = t \left[\frac{\rho - q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} T_0 \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} T_0 \frac{t^2}{T^3}\right]. \quad (17)$$

Diese Formel erhielt Dieterici (Wied. Ann. **52.** 263, 1894), der ebendaselbst an einer Anzahl Beispiele nachwies, dass die nach Gleichung (2) und (17) berechneten osmotischen Arbeiten sehr gut mit einander stimmen; zur gleichen Formel gelangte auch unabhängig Th. Ewan (Zeitschr. physik. Chem. **14.** 409, 1894), der ausserdem noch bei der Integration von Gleichung (4) die Veränderlichkeit von $q$ mit der Temperatur berücksichtigte und so zu einem in praxi allerdings wohl fast stets belanglosen Korrektionsgliede gelangte, das die spezifischen Wärmen von Lösungsmittel und Lösung enthält. Wir wollen uns von der Brauch-

barkeit der Gleichung (17) an dem Beispiel einiger Chlorkaliumlösungen überzeugen, deren Dampfspannungen (Dieterici, Wied. Ann. **42.** 513, 1891; **50.** 47, 1893) und deren Gefrierpunkte (Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **13.** 572, 1895) sehr genau gemessen worden sind. Es bedeuten in der folgenden Tabelle $m$ die Anzahl $g$ auf 100 g Lösungsmittel; ferner $t$ die Gefrierpunktserniedrigungen, $q$ die Verdünnungswärme, $p'$ die Dampfspannungen der Lösungen bei 0°; $p$, die Dampfspannung des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur, beträgt 4,620 mm.

| $m$ | $t$ | $q$ | $p'$ | $\Pi_0$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ber.₁ | ber.₂ |
| 0 | 0 | 0 | 4,620 | — | — |
| 3,72 | 1,667 | −1,63 | 4,546 | 8,80 | 8,75 |
| 7,45 | 3,284 | −5,96 | 4,472 | 17,55 | 17,67 |
| 14,90 | 6,53 | −19,5 | 4,326 | 35,18 | 35,71 |
| 22,35 | 9,69 | −34,3 | 4,190 | 52,64 | 53,12 |

Unter ber.₁ sind in der vorletzten Kolumne die nach Gleichung (17) berechneten Werthe angeführt, wobei gesetzt ist

$$T_0 = 273, \quad \rho = 18 . 80{,}3 = 1445, \quad C_2 - C_1 = 18 . 0{,}475 = 8{,}55;$$

unter ber.₂ befinden sich die nach Gleichung (2) berechneten Werthe, wobei $R$ nach S. 52 zu 1,991 angenommen ist. Wir erhalten so beide Male die osmotischen Arbeiten in gewöhnlichen Kalorien ausgedrückt; die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend und sie würde noch besser werden, wenn man für die Schmelzwärme des Wassers, die leider noch ziemlich unsicher ist, einen etwas höheren Werth (etwa 80,9 anstatt 80,3, vgl. auch S. 151) annähme.

**Ideale koncentrirte Lösungen.** Es liegt nunmehr nahe, die Werthe der Aenderung der gesammten Energie mit denen der freien Energie, oder, mit anderen Worten, die Wärmeentwicklung mit der osmotischen Arbeit koncentrirter Lösungen zu vergleichen.

Transportiren wir ein Mol Wasser aus einer Lösung I zu einer Lösung II, so beträgt die Wärmeentwicklung

$$\left(\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\right)_{x=x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wenn in I $x_1$, in II $x_2$ Mol Wasser auf ein Mol des gelösten Stoffes kommen.

Die osmotische Arbeit beträgt nach Gleichung (2) S. 160

$$\Pi = R\,T ln \frac{p_1}{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wenn $p_1$ und $p_2$ die Dampfdrucke beider Lösungen bedeuten.

Der Vergleich lehrt, dass es koncentrirte Lösungen giebt, bei denen beide Grössen von einander sehr wenig verschieden sind, und da wir sofort sehen werden, dass solche Lösungen in vieler Hinsicht ein auffallend einfaches Verhalten zeigen, so kann man sie passend als „ideale koncentrirte Lösungen“ bezeichnen [1]).

[1]) W. Nernst, Wied. Ann. **53.** 57 (1894).

Beispielsweise betrachten wir als Lösung I und II Schwefelsäuregemische, die auf 1 Mol $H_2SO_4$ 29,2, bezw. 4,76 Mole $H_2O$ enthalten. Für diese beiden Lösungen berechnet sich mit Hülfe der Gleichung S. 113

$$Q(x) = \frac{17\,860\,x}{x + 1{,}8}, \quad \frac{\partial Q(x)}{\partial x} = \frac{32\,150}{(x + 1{,}8)^2}$$

für den Ausdruck (1)

$$747{,}0 - 33{,}5 = 713{,}5 \text{ cal.},$$

während sich aus (2) für

$$\Pi = 1{,}991 \,.\, 273 \, ln \frac{4{,}284}{1{,}206} = 690{,}5 \text{ cal.}$$

ergiebt, indem man nach Dieterici [1]) $p_1 = 4{,}284$, $p_2 = 1{,}206$ mm bei $0^0 \, (T = 273)$ setzt; beide Werthe sind wohl innerhalb der Beobachtungsfehler identisch.

In folgender Tabelle ist die gleiche Rechnung für eine Anzahl Schwefelsäurelösungen durchgeführt.

| $x$ | $p$ | $1252 \overset{10}{\log} \frac{p_1}{p_2}$ | $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$ | $\left(\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial Q(x)}{\partial x}\right)_{x=x_1}$ |
|---|---|---|---|---|
| ∞ | 4,620 | | 0 | |
| | | 10,1 | | 3,96 |
| 91,6 | 4,535 | | 3,96 | |
| | | 31,0 | | 29,5 |
| 29,2 | 4,284 | | 33,48 | |
| | | 85,2 | | 85,1 |
| 14,66 | 3,664 | | 118,6 | |
| | | 117,6 | | 116,9 |
| 9,93 | 2,952 | | 235,5 | |
| | | 307,1 | | 308,5 |
| 5,89 | 1,679 | | 544,0 | |
| | | 180,6 | | 202,0 |
| 4,76 | 1,206 | | 746,0 | |
| | | 1084,0 | | 982,0 |
| 2,51 | 0,164 | | 1728,0 | |

In der dritten Kolumne befindet sich die osmotische Arbeit, in der letzten die entsprechende Wärmeentwicklung, beide Grössen bezogen auf die beiden Lösungen, zwischen denen sie verzeichnet sind. Der Vergleich dieser beiden Kolumnen lehrt, dass wir uns bereits mit der Lösung $x = 91{,}6$ im Bereiche idealer koncentrirter Lösungen befinden; die Uebereinstimmung der Zahlen im Intervall von 91,6 bis 2,51 ist sehr auffällig, die Abweichungen sind so regellos, dass sie möglicherweise grossentheils auf Beobachtungsfehlern beruhen [2]).

[1]) Wied. Ann. **50.** 47 (1893).

[2]) Die neuen Zahlen von Dieterici stimmen erheblich besser, als die älteren Spannkraftsmessungen Regnault's, die ich in meiner oben erwähnten Arbeit zur Berechnung benutzte.

Aehnlich also wie bei idealen verdünnten Lösungen mit Hülfe des osmotischen Druckes sich die Erscheinungen der Dampfspannungserniedrigung und demgemäss auch diejenigen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung berechnen lassen, so ist dasselbe für die idealen koncentrirten Lösungen mit Hülfe der Verdünnungswärme ermöglicht. In beiden idealen Grenzfällen liegen die Verhältnisse deshalb so einfach, weil bei der Vermischung idealer verdünnter Lösungen in der Fundamentalformel (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

$U$ neben $A$ zu vernachlässigen, bei der Vermischung idealer koncentrirter Lösungen hingegen $A$ und $U$ gleichzusetzen sind (vgl. auch S. 37).

Da in letzterem Falle $\frac{dA}{dT} = 0$, d. h. $A$ von der Temperatur unabhängig ist, so muss es auch $U$ sein, d. h. die Verdünnungswärme idealer koncentrirter Lösungen ist von der Temperatur unabhängig.

So findet man zum Beispiel, dass bei der Vermischung

$$H_2SO_4 . 4 H_2O + 5 H_2O = H_2SO_4 . 9 H_2O$$

2559 cal. entwickelt werden; die Wärmekapazitäten vor der Vermischung betragen nach Thomsen

| | |
|---|---|
| $H_2SO_4 + 4 H_2O$ . . . . . . | 92,7 cal. |
| $5 H_2O$ . . . . . . . . . . | 90 „ |
| Summe | 182,7 cal. |

und nach der Vermischung

| | |
|---|---|
| $H_2SO_4 . 9 H_2O$ . . . . . . . . | 182,0 cal. |

Die Differenz beider Werthe (0,7 cal.) ist nach S. 113 die Aenderung der Verdünnungswärme mit der Temperatur, d. h. es ändert sich die Wärmeentwicklung von 2550 cal. bei obiger Vermischung nur um 0,7, d. h. ca. 0,3 Promille pro Grad.

Nach den bisherigen, allerdings noch sehr wenig zahlreichen Erfahrungen scheinen die Lösungen mit beträchtlicher Verdünnungswärme das Verhalten idealer koncentrirter Lösungen zu besitzen. — Ganz analoge Rechnungen, wie wir sie oben für die isotherme Destillation der einen Komponente ($H_2O$) durchgeführt haben, lassen sich natürlich auch für die zweite ($H_2SO_4$) anstellen.

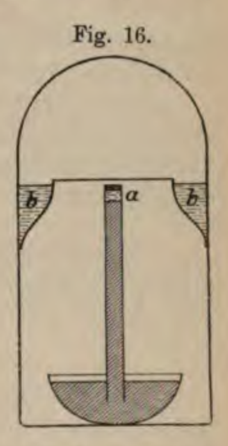
**Osmose durch isotherme Destillation.** Auf einen sehr interessanten, bereits von Magnus (1827) angegebenen osmotischen Versuch hat neuerdings Askenasy[1]) die Aufmerksamkeit gelenkt, der ihn in folgender Form ausführte. Man schliesst eine Glasröhre von etwa 1 m Länge an dem einen Ende, das sich in einen Trichter erweitert, durch eine Gypsschicht ab, füllt die ganze Röhre mit Wasser und stellt sie, den durch die Gypskappe geschlossenen Trichter nach oben, in eine mit Quecksilber gefüllte Schale. Das zum Versuch benutzte Wasser

[1]) E. Askenasy, Beiträge zur Erklärung des Saftsteigens. Verhandl. des naturh. med. Vereins zu Heidelberg, Bd. V, 1896.

ınd mit Gyps gesättigt, um eine Auflösung der Gypsschicht
den. Das Wasser, welches in derselben sich befindet, dampft
nach aussen ab, ein Vorgang, der durch Vorbeileiten von
Luft noch beschleunigt werden kann. In dem Maasse nun,
'erdampfung stattfindet, steigt das Quecksilber in der Röhre
erreicht Höhen, die beträchtlich die gleichzeitige Barometer-
schreiten.

stieg bei einem der mitgetheilten Versuche das Quecksilber
15 Stunden auf 89,3 cm bei einem äusseren Barometerdruck
cm und erreichte mit dieser Höhe die abschliessende Gyps-
wodurch der Versuch endete. Der Durchmesser des Rohres
2 mm, die Verdunstung fand in freier Luft statt. Meistens
ie Versuche damit, dass sich nach Erreichung ähnlicher Höhen
ı Gyps eine Luftblase bildete, wobei dann
appe langsam austrocknete und das Queck-
der allmählich sank.

Fig. 16.




einen Gleichgewichtszustand handelt es
diesen Versuchen augenscheinlich nicht;
r lässt sich derselbe durch eine einfache
namische Betrachtung ermitteln. Offenbar
Verdampfung des Wassers so lange er-
s ihr durch den Zug der Quecksilbersäule
gemacht wird, und dieser Zug wird um
r sein müssen, je trockener die Luft über
strichter ist.

wohldefinirte Verhältnisse zu erhalten,
ı wir beigezeichnete Versuchsanordnung
Bei *a* befinde sich eine dünne Schicht
'assers, darunter Quecksilber, darüber eine dünne Wand,
die Eigenschaft zukommt, undurchlässig für das gasförmige,
ig für das flüssige Wasser zu sein. Diese Eigenschaft besitzt
Askenasy benutzte feuchte Gypskappe, durch deren Poren
Wasser verhältnissmässig leicht hindurchfliessen kann, während
ziemlich beträchtliche Drucke luftdicht schliesst [1]). Oberhalb
kappe herrsche der Dampfdruck $p'$, der einer bei *bb* befind-
isung entsprechen möge, während der Dampfdruck des reinen
ittels $p$ beträgt. Um das Gleichgewicht zu ermitteln, wenden
S. 29 entwickelten Satz an, dass bei konstant erhaltener
ur nur reversible Aenderungen möglich seien. Wenn $dx$ Mol
vom Trichter zur Lösung hinüberdestilliren, so verliert das
n Arbeitsfähigkeit (freier Energie) die Grösse $dx\ R\,T\,ln\,\frac{p}{p'}$;
ig wird aber Quecksilber um die Höhe $H$ gehoben und die
'erbundene Aufspeicherung an freier (potentieller) Energie be-

[1]) Dem gleichen Zwecke würde jede feste Wand dienen, die Wasser zu
Stande ist.

trägt $H \frac{g M \sigma}{S} dx$, wenn $g$ die Endschwere, $M$ das Molekulargewicht des Lösungsmittels, $S$ das spezifische Gewicht des Wassers, $\sigma$ dasjenige des Quecksilbers, $\frac{M \sigma}{S} dx$ also das Gewicht der gehobenen Quecksilbermenge bedeuten. Damit diese Veränderung reversibel, d. h. mit keinem Verlust an Arbeitsfähigkeit des Systems verknüpft sei, müssen beide Arbeitsgrössen gleich sein, d. h. es wird

$$dx\, R\, T\, ln\, \frac{p}{p'} = H \frac{g M \sigma}{S} dx$$

oder es wird der Druck $P$ der gehobenen Quecksilbersäule

$$P = H \sigma g = \frac{S}{M} R\, T\, ln\, \frac{p}{p'},$$

d. h. nach Gleichung (4) S. 138 einfach gleich dem osmotischen Druck der bei $b$ befindlichen Lösung [1]).

Umgekehrt würden also messende Versuche über die, wie man sieht, sehr bedeutenden, durch isotherme Destillation verursachten Steighöhen ein Mittel sein, osmotische Druckwerthe bezw. Dampfspannungserniedrigungen zu ermitteln.

**Osmotischer Druck in Gemischen.** Wenn auf ein Mol eines gelösten Stoffes $\nu$ Mole eines einheitlichen Lösungsmittels kommen, so gilt nach S. 149 der Satz:

$$\frac{1}{\nu} = ln\, \frac{p}{p'} \text{ oder } 1 = \nu\, ln\, \frac{p}{p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin $p$ den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, $p'$ denjenigen der Lösung bezeichnet.

Wenn ein Mol eines gelösten Stoffes in einem Gemisch verschiedener Lösungsmittel sich befindet, so lässt sich unter der von vornherein sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass der von der Natur des Lösungsmittels ja unabhängige osmotische Druck einer (in normalem Molekularzustande befindlichen) Substanz auch in Lösungsmittelgemischen die durch die Gasgesetze gegebene Grösse beibehält, thermodynamisch sehr einfach die Formel entwickeln

$$1 = \nu_1\, ln\, \frac{p_1}{p_1'} + \nu_2\, ln\, \frac{p_2}{p_2'} + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin $\nu_1, \nu_2 \ldots$ die Molen der verschiedenen Lösungsmittel sind, die auf 1 Mol der gelösten Substanz kommen, $p_1, p_2 \ldots$ ihre Dampfdrucke vor, $p_1', p_2' \ldots$ nach dem Zusatz der gelösten Substanz [2]). Formel (2), die offenbar eine Verallgemeinerung der Raoult-van't Hoffschen Formel (1) bildet, wurde durch Versuche von Roloff [3]) gut be-

[1]) Eine elementare, der S. 136 u. 137 durchgeführten analoge Ableitung der Gleichgewichtsbedingung findet sich bei Reinganum, Wied. Ann. **59.** 764 (1896).

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **11.** 1 (1893).

[3]) Ebenda S. 17.

stätigt, woraus zu schliessen ist, dass in der That auch in Lösungsmittelgemischen der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist.

Interessant ist, dass, wie Roloff konstatirte, von den Summanden in Gleichung (2) einige negativ werden können. In dem Falle nämlich, dass in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure Chlorkalium gelöst wird, beobachtet man eine Erhöhung der Dampfspannung der Essigsäure, woraus, da $p_2' > p_2$, für den zweiten Summanden ein negativer Werth folgt.

**Feste Lösungen.** Bereits S. 118 haben wir gesehen, dass im festen Aggregatzustande befindliche Gemische, die kein blosses mechanisches Gemenge bilden, sondern durch gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten entstanden sind, den flüssigen in vieler Hinsicht vergleichbar sind. Es drängt sich die Vermuthung auf, dass das Verhalten fester, ähnlich wie das flüssiger Gemische besonders einfach in dem Falle sein wird, wo von seinen Komponenten eine im grossen Ueberschusse vorhanden ist, wo wir also eine „verdünnte feste Lösung" vor uns haben.

Die Erfahrung scheint diese Erwartungen zu erfüllen; wenigstens hat van't Hoff[1]) nachzuweisen gesucht, dass man von einem osmotischen Drucke in fester Lösung befindlicher Substanzen sprechen darf, welcher dem der flüssigen Lösung analog ist und sogar den gleichen Gesetzen gehorcht.

Eine Aussicht freilich auf seine direkte Messung mittels halbdurchlässiger Wände bietet sich nicht, weil ihre Realisirbarkeit für ein starres System so gut wie unmöglich sein dürfte; wohl aber ist zu hoffen, auf indirekten Wegen zu einer Messung jener merkwürdigen Druckgrössen zu gelangen. Schon die Fähigkeit gewisser in festen Systemen gelöster Stoffe, sich durch Diffusion zu verbreiten, spricht deutlich für eine ihnen innewohnende Expansivkraft, die als eine dem osmotischen Drucke vergleichbare anzusehen ist.

Auf das Diffusionsvermögen fester Körper lassen nämlich mehrere Thatsachen schliessen; in Platin oder Palladium gelöster Wasserstoff verbreitet sich allmählich durch das ganze Metall, wie schon längere Zeit bekannt ist; einen sehr eklatanten Fall beobachteten neuerdings Bellati und Lussanna[2]), die in mannigfach abgeänderter Versuchsanordnung zum gleichen Resultat gelangten, dass nascirender Wasserstoff Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig leicht zu durchdringen im Stande sei. Ein Barometer wurde z. B. oben durch eine aufgesetzte Eisenplatte verschlossen und durch Aufkitten eines Glasringes ein Voltameter hergestellt, dessen Boden und gleichzeitig Kathode die Eisenplatte bildete; alsbald fiel das Quecksilber im Barometer, indem der auf der oberen Seite der Eisenplatte elektrolytisch entwickelte Wasserstoff in die Barometerleere diffundirte. Ferner

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 322 (1890).

[2]) Atti R. Ist. Veneto (7) **1.** 1173 (1890); referirt Zeitschr. physik. Chem. **7.** 229 (1891).

dringt Kohlenstoff in heisses Eisen ein und vermag Porzellantigel zu durchwandern; nach Versuchen von Spring (1886) wirkt festes Baryumsulfat und Natriumkarbonat bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes auf einander ein, was ohne gegenseitige molekulare Durchdringung kaum möglich erscheint.

Auch spricht die Beobachtung, dass viele feste Stoffe elektrolytisch leiten, für die Möglichkeit der Diffusion fester Stoffe, weil, wie wir später sehen werden, Ionentransport und Diffusionsvermögen im engsten Zusammenhange stehen. Es ist jedoch zu bemerken, dass in anderen Fällen auch nicht die geringsten Anzeichen von Diffusion im festen Aggregatzustande auftreten. So kennt man in der Petrographie das Auftreten scharf abgegrenzter Partieen in einem homogenen Krystall, die eine andere Färbung zeigen als die unmittelbar benachbarten Theile; in Jahrtausenden hat hier also kein irgendwie merklicher Ausgleich durch Diffusion stattgefunden, obwohl der färbende Bestandtheil offenbar als in fester Lösung befindlich angesehen werden muss. Nimmt man hier die Existenz eines osmotischen Druckes an, so müssten die gelösten Moleküle bei ihrer Verschiebung im Lösungsmittel ganz ungeheure Reibungswiderstände erfahren.

Wenn man eine flüssige Lösung zum Gefrieren bringt, so scheidet sich bekanntlich in der Regel das Lösungsmittel in reinem Zustande aus; für diesen Fall gelten die Raoult-van't Hoff'schen Formeln. In einigen Fällen beobachtet man aber erheblich kleinere Gefrierpunktserniedrigungen, als sich aus dem Molekulargehalt an gelöster Substanz nach den erwähnten Formeln berechnet; in der Regel erklärt sich dies aus einer Polymerisation (z. B. Bildung von Doppelmolekülen) der gelösten Substanz. Aber es giebt Fälle, in denen eine solche Erklärung höchst unwahrscheinlich oder gar unzulässig ist, und hier hat sich im Sinne der von van't Hoff (l. c.) zuerst geäusserten Vermuthung herausgestellt, dass nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein Gemisch von festem Lösungsmittel und gelöster Substanz auskrystallisirt.

Dass unter solchen Umständen eine zu kleine Gefrierpunktserniedrigung resultiren muss, ist leicht einzusehen. Nach den Betrachtungen von S. 122 muss der Gefrierpunkt jedes Gemisches bei immer weiter fortgesetztem Ausfrieren sinken, und nur wenn der ausgefrorene Bestandtheil die gleiche Zusammensetzung besitzt als der zurückbleibende flüssige, erstarrt die ganze Flüssigkeit bei konstant bleibender Temperatur. Enthält also das ausgefrorene Gemisch mehr an gelöster Substanz als die zurückbleibende Lösung, so wird letztere durch das Ausfrieren verdünnt, d. h. in diesem Falle muss der Gefrierpunkt mit zunehmender Koncentration an gelöster Substanz sogar ansteigen; enthält das ausgefrorene Gemisch weniger an gelöster Substanz als die zurückbleibende Lösung, so muss der Gefrierpunkt mit zunehmender Koncentration zwar sinken, jedoch offenbar weniger rasch, als wenn reines Lösungsmittel ausfriert, d. h. die Gefrierpunktserniedrigungen erscheinen verkleinert.

Wenden wir auf die ausgeschiedene feste Lösung nach van't Hoff die Gesetze des osmotischen Drucks an, so muss die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch Aufnahme gelöster Substanz verkleinert werden. Wird nun durch Zusatz gelöster Substanz die Dampfspannung des flüssigen und des festen Lösungsmittels gleich stark erniedrigt, so muss der Gefrierpunkt offenbar ungeändert bleiben, weil dieser Punkt ja eben durch die Gleichheit der Dampfspannung des Lösungsmittels in beiden Aggregatzuständen charakterisirt ist. Der Gefrierpunkt muss steigen, wenn die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch die Aufnahme gelöster Substanz stärker erniedrigt wird als diejenige des flüssigen Lösungsmittels, und sinken im entgegengesetzten Falle. — Leicht übersichtlich werden die hier obwaltenden Verhältnisse, wenn man sich in Fig. 15, S. 141 den Dampfdruck der festen Lösung einträgt, die eine unterhalb derjenigen des reinen festen Lösungsmittels und ihr parallel laufende Kurve darstellt.

Es hat sich, wie erwähnt, in der That herausgestellt, dass einige abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigungen durch ein Mitauskrystallisiren gelöster Substanz verursacht sind. So friert nach van Bijlert[1]) aus Lösungen von Thiophen in Benzol eine feste Lösung aus, deren Gehalt nach Beckmann[2]) ziemlich unabhängig von der Koncentration das 0,42fache desjenigen der flüssigen Lösung beträgt; es besteht also für die Vertheilung des Thiophens zwischen dem flüssigen und dem festen Lösungsmittel ein ziemlich konstantes Theilungsverhältniss. Bei Lösungen von Antimon in Zinn und von β-Naphtol in Naphtalin, in welchen Fällen sogar Zusatz des zu lösenden Stoffes den Gefrierpunkt erhöht, fand van Bijlert im Sinne der obigen Betrachtungen, dass die auskrystallisirende feste Lösung einen grösseren Prozentgehalt der gelösten Substanz enthält, als die zurückbleibende flüssige. Ferner fanden Beckmann und Stock[3]), dass Jod, welches in Benzol abnorm niedrige Gefrierpunktserniedrigungen liefert, sich ebenfalls zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel vertheilt, und zwar, wie Thiophen, mit einem ziemlich konstanten Theilungsverhältniss. Sehr eingehende Untersuchungen über das Mitauskrystallisiren gelöster Substanz verdankt man ferner Ferratini und Garelli[4]), die sich besonders mit cyklisch gebauten organischen Stoffen beschäftigten.

Behufs Messung des osmotischen Druckes $P$ fester Lösungen wird es sich natürlich ebenso, wie bei den verdünnten flüssigen Lösungen, darum handeln, die Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff reversibel zu vollziehen. Beträgt $dA$ die in minimo aufzuwendende Arbeit, die erforderlich ist, um das Volumen $dv$ reinen Lösungsmittels der Lösung zu entziehen, so besteht die Beziehung

$$Pdv = dA.$$

Löst sich ein Gas in einem festen Stoffe proportional seinem Drucke, so ist ganz analog wie S. 153 zu schliessen, dass sein osmotischer Druck dem entsprechenden Gasdrucke gleich ist. Vertheilt

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 343 (1891).

[2]) Ibid. **22.** 609 (1897).

[3]) Ibid. **17.** 107 (1895).

[4]) Ibid. **13.** 7 (1894), mitgetheilt von Ciamician; vgl. ferner Garelli, Gazz. chim. **23.** 354, **24.** 229 (1894).

sich eine Substanz mit konstantem Theilungsverhältniss zwischen einem flüssigen und einem festen Lösungsmittel, so muss nach dem S. 154 Mitgetheilten der osmotische Druck bezogen auf gleiche räumliche Koncentrationen von gleicher Grösse sein; es ist also aus den oben erwähnten Messungen zu schliessen, dass dies für die Lösungen von Thiophen oder von Jod in festem und flüssigem Benzol zutrifft.

Eine Methode allgemeiner Anwendbarkeit, um die Trennung der Komponenten eines festen Gemisches auf umkehrbare Weise zu vollziehen, besitzen wir nach den Betrachtungen auf S. 128 in der Auflösung. Ferner können wir die S. 140 abgeleitete Formel (7) ohne weiteres auf die relative Erniedrigung der Löslichkeit übertragen, die ein fester Stoff durch Zusatz eines zweiten in ihm sich lösenden einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber erfährt.

Das bisherige, wenn auch leider lückenhafte, Beobachtungsmaterial scheint darauf hinzudeuten, dass auch der osmotische Druck verdünnter fester Lösungen nach den Gasgesetzen berechenbar ist (vgl. auch Buch II, Kap. 3, Abschnitt „Molekulargewichte fester Stoffe").

Es ist zu Vorstehendem jedoch zu bemerken, dass Küster (Zeitschr. physik. Chem. **17.** 367, 1895) den, wie es scheint, wohlbegründeten Standpunkt vertritt, dass zwischen festen Lösungen und isomorphen Gemischen (S. 118) wohl zu unterscheiden sei. Nur in den ersteren wäre hiernach eine Diffusion der gelösten Substanz möglich, während in den letzteren die Moleküle der beigemengten Substanz an dem Aufbau des Krystalls betheiligt und daher an feste Gleichgewichtslagen durch die Kräfte, welche die Orientirung der Krystallmoleküle bedingen, gebunden seien. — Ferner ist beachtenswerth eine von Bodländer geäusserte Vermuthung, wonach bei der Bildung fester Lösungen, wie z. B. bei der Ausscheidung von mit Jod versetzten Benzolkrystallen, Adsorptionserscheinungen (s. w. u.) eine maassgebende Rolle spielen können (vgl. hierzu, wie zur Theorie der festen Lösungen überhaupt, eine demnächst im Neuen Jahrbuch für Mineralogie erscheinende Arbeit des erwähnten Forschers).

**Adsorptionserscheinungen.** Schüttelt man pulverisirte Holzkohle mit einer Jodlösung oder bringt man sie in eine Atmosphäre von Joddampf, so vermag sie merkliche Mengen von Jod auf ihrer Oberfläche zu verdichten, und zwar steigt die durch „Adsorption", wie man diese Erscheinung nennt, aufgenommene oder „adsorbirte" Menge mit dem Partialdruck (osmotischen Druck oder Gasdruck) des Jods. Dass es sich hier um wohl definirte Gleichgewichtszustände handelt, beweisen unter anderem die von Chappuis[1]) angestellten Versuche, wonach die von einem bestimmten Quantum Holzkohle adsorbirte Kohlensäuremenge bei konstanter Temperatur nur vom Druck des Kohlensäuregases abhängt. Die Adsorption gelöster Stoffe durch feste hat besonders eingehend van Bemmelen[2]) untersucht.

---

[1]) Wied. Ann. **12.** 161 (1881).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 330 (1895); Zeitschr. anorg. Chem. **18.** 233 (1896); vgl. ferner G. C. Schmidt, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 56 (1894); Georgewics u. Löwy, Wien. Akad. **104.** (1895); Walker u. Appleyard, J. Chem. Soc. **69.** 1334 (1896).

Man könnte vermuthen, dass die Adsorptionserscheinungen auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen seien; doch spricht hiergegen die Geschwindigkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht herstellt und die mit der ausserordentlich langsamen Diffusion im festen Aggregatzustande, besonders bei niederen Temperaturen, ganz unvereinbar scheint. Eine prinzipielle Entscheidung, ob es sich um Bildung fester Lösung oder lediglich um eine Oberflächenwirkung handelt, wird aber durch die Untersuchung der Frage gewonnen, ob z. B. Holzkohle Kohlensäure von einem bestimmten Partialdruck ebenso stark absorbirt, wie aus einer an Kohlensäure von diesem Partialdruck gesättigten Lösung bei Benutzung beliebiger Lösungsmittel. Handelt es sich um Bildung fester Lösung, so würde die aufgenommene Kohlensäuremenge unabhängig von der Natur des die Holzkohle umgebenden Mediums sein; handelt es sich hingegen um Oberflächenwirkungen, so ist mit Sicherheit zu erwarten, dass ein sehr bedeutender Einfluss des Mediums auf die Grösse dieser Oberflächenwirkungen existirt. Nun fand schon Saussure, dass feuchte Kohle sehr viel weniger Kohlensäure absorbirt als trockene, und noch viel mehr wird nach Versuchen von Joulin [1]) die Adsorptionsfähigkeit der Kohle durch Benetzung mit Aether oder Schwefelkohlenstoff herabgedrückt. — Auf die thermodynamische Behandlung der Adsorption soll hier nicht näher eingegangen werden; bemerkt sei nur, dass aus dem Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht die Adsorptionswärme leicht zu berechnen ist.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) **22.** 398 (1881).

Zweites Buch.

# Atom und Molekül.

---

I. Kapitel.

## Atomtheorie.

**Verbindungs- und Atomgewicht.** Die Frage, ob eine chemisch wohl definirte Substanz ein Element oder eine Verbindung verschiedener Elemente repräsentirt, und wieviel im letzten Falle von jedem Elemente in der Gewichtseinheit der Verbindung enthalten ist, bietet ein Problem rein experimenteller Natur, welches sich im gegebenen Falle ohne Zuziehung theoretischer Spekulationen mittels des Rüstzeuges der chemisch-analytischen Methoden mit mehr oder weniger grosser Sicherheit und Genauigkeit beantworten lässt. Die Elementaranalyse einer Verbindung gehört ja zu den häufigsten Operationen des Laboratoriums und ein Eingehen auf die rein chemischen Methoden der Forschung liegt ausserhalb des Rahmens dieses Werkes [1]).

Ganz anders liegt die Frage in Betreff des Zahlenverhältnisses der Atome, die das Molekül der Verbindung bilden. Um hierauf eine Antwort zu geben, bedarf man neben der Kenntniss der durch das Experiment unmittelbar zu erlangenden Verbindungsgewichte noch derjenigen der relativen Gewichte der Atome, welche zur betreffenden Verbindung zusammengetreten sind, und diese Kenntniss lässt sich ohne theoretische Spekulation überhaupt nicht, und auch durch ihre Hülfe nie mit absoluter Sicherheit, sondern nur mit mehr oder weniger grosser Wahrscheinlichkeit erhalten. Aus den S. 32 dargelegten Prinzipien der Atomtheorie folgte zwar, dass die Atom- und Verbindungsgewichte in einem einfachen rationalen Zahlenverhältnisse stehen; aber die Grösse dieser Zahlenverhältnisse blieb unbestimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die theoretischen Betrachtungen zu einem sicheren Resultate geführt haben, steigt nun natürlich ausserordentlich, sobald

---

[1]) Eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Bestimmungen der Verbindungsgewichte findet sich bei Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. Bd. I. 18 ff.

man auf ganz verschiedenen Wegen zu dem gleichen Ergebniss kommt. Bei der Frage nach den relativen Atomgewichten der Elemente ist das nun in solchem Maasse der Fall gewesen, dass über ihre Richtigkeit heute bereits nicht mehr diskutirt wird; um so lehrreicher ist die Betrachtung der verschiedenen Pfade, auf denen man, allerdings nicht ohne vielfach auf Irrwege gerathen zu sein, schliesslich zu dem gleichen gewünschten Endziele gelangte.

Wenn man eine empirisch gefundene Thatsache durch eine Hypothese erklären will, wie wir hier zur Veranschaulichung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die atomistische Hypothese zu Hülfe nehmen, so darf als leitendes Prinzip der rationellen Naturforschung nicht dasjenige übersehen werden, welches unter den möglichen Erklärungsweisen die einfachste zu wählen fordert. Von diesem darf man erst dann abgehen, wenn weitere Erfahrungsthatsachen uns zwingen, zu komplizirteren Auffassungen zu greifen. So verfuhr denn auch Dalton (1808), als er die erste Atomgewichtstabelle [1]) aufstellte; bei denjenigen Verbindungen, die nur aus zwei Elementen bestehen, ist offenbar die Annahme am einfachsten, dass die gleiche Anzahl von Atomen zur Verbindung sich vereinigt, dass also z. B. bei der Bildung des Kohlenoxyds gleichviel Sauerstoff- wie Kohlenstoffatome, bei der Bildung des Wassers gleichviel Sauerstoff- wie Wasserstoffatome u. s. w. zusammengetreten sind. Auf diese Weise suchte Dalton sich die Kenntniss der relativen Atomgewichte der wichtigsten Elemente zu verschaffen, und in derselben Weise weitergehend dann auch die Zahl der Atome in aus mehr als zwei Elementen bestehenden Verbindungen festzusetzen, um so ein in sich abgeschlossenes System der Atomgewichte zu erlangen.

Allein dasselbe war keineswegs frei von Willkür aufgestellt; denn mit gleichem Rechte, wie das Kohlenoxyd als aus gleicher Anzahl Atomen Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure hingegen als aus der doppelten Anzahl Atome Sauerstoff wie Kohlenstoff bestehend angesehen wurde, hätte Dalton auch die Kohlensäure als aus ebensoviel Atomen Kohlenstoff wie Sauerstoff und dementsprechend das Kohlenoxyd aus der doppelten Anzahl Atome Kohlenstoff wie Sauerstoff sich entstanden denken und demgemäss die Wahl der Atomgewichte treffen können; dass gerade in diesem Falle seine Wahl eine glückliche war, muss als lediglich zufällig angesehen werden. Es bedurfte der Zuziehung neuer Erfahrungsthatsachen und einer Deutung derselben auf Grund eines weiteren Ausbaues der Atomhypothese, um zu einer von Willkür freien Aufstellung der Atomgewichte zu gelangen.

**Regel von Avogadro.** Eine solche Erfahrungsthatsache wurde in dem Gay-Lussac'schen Gesetze gefunden, wonach die Volumina der Gase, die sich mit einander verbinden, in einem einfachen rationalen Verhältniss stehen, und auch das Volum der entstandenen Ver-

[1]) Ostwald's Klassiker. Nr. 3. Leipzig 1889.

bindung, wenn selbst gasförmig, ein einfaches rationales Zahlenverhältniss zu denen der Bestandtheile aufweist. Die theoretische Deutung im Sinne der atomistischen Hypothese erfuhr dies Gesetz durch die von Avogadro[1]) (1811) aufgestellte Hypothese, nach der die verschiedenen, einfachen wie zusammengesetzten Gase in der Raumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle enthalten (S. 42). Nachdem so durch die Messung der Dampfdichte ein Mittel gewonnen war, um die relativen Molekulargewichte der Stoffe zu ermitteln, bot es keine Schwierigkeit, mit Hinzuziehung des Prinzipes der Einfachheit zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomgewichte wenigstens derjenigen Elemente zu gelangen, von denen gasförmige Verbindungen in nicht zu geringer Anzahl bekannt waren. Wenn wirklich die Moleküle einer Verbindung im allgemeinen durch Zusammentritt nicht allzu vieler Atome jedes einzelnen Elementes entstanden sind, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass unter einer grösseren Zahl von Verbindungen eines Elementes, deren Molekulargewicht man aus der Dampfdichte kennen gelernt hat, doch auch solche vorkommen, die in ihrem Molekül nur ein Atom des betreffenden Elementes enthalten. So gelangte man zu dem Schlusse, dass die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Molekül einer Verbindung angetroffen wird, seinem Atomgewicht entspricht.

Aber auch wenn man nur wenige Verbindungen eines Elementes auf die Dampfdichte untersucht und beispielsweise findet, dass im Mol einer solchen Verbindung die Menge $1a$, im Mol einer zweiten die Menge $3a$, im Mol einer dritten die Menge $4a$ vorhanden ist, so wird man nicht im Zweifel sein, $a$ als das Atomgewicht dieses Elementes anzusprechen. In praxi werden demgemäss, zumal da an weiteren Prüfsteinen kein Mangel herrscht, die Dampfdichtebestimmungen einiger weniger Verbindungen des fraglichen Elementes genügen, um das Atomgewicht als diejenige Gewichtsmenge zu ermitteln, welche, mit ganzen und zwar möglichst kleinen Zahlen multiplizirt, die in einem Mol der untersuchten Verbindungen enthaltene Gewichtsmenge des betreffenden Elementes liefert. Streng genommen erhält man auf diesem Wege ja freilich nur eine obere Grenze für das Atomgewicht des Elementes, allein die Sicherheit dafür, dass man in dem so gefundenen nicht ein Multiplum, sondern den gesuchten Werth selber besitzt, wächst natürlich ausserordentlich mit der Zahl der untersuchten Verbindungen. So ergab sich, dass in einem Mol der zahlreichen gasförmigen Chlorverbindungen entweder mindestens 35,4 g Chlor, oder ein ganzes Vielfaches davon enthalten war, und ähnlich bei vielen anderen Elementen.

Nach Feststellung des relativen Atomgewichts lieferte die Gasdichtebestimmung eines Elementes die Anzahl der in seinem Moleküle enthaltenen Atome; das Ergebniss, das keineswegs immer, vielmehr nur bei relativ wenigen der untersuchten Elemente, das Molekül aus nur einem Atome besteht, d. h. Atomgewicht und Molekulargewicht

---

[1]) Ostwald's Klassiker. Nr. 8. Leipzig 1889.

identisch wird, konnte nur vorübergehende Bedenken erregen; der weitere Ausbau der Valenzlehre lieferte ja alsbald das Resultat, dass gleichartige Atome durch chemische Kräfte ebenso fest an einander gekettet werden können, wie verschiedenartige.

**Gesetz von Dulong und Petit.** Eine zweite Erfahrungsthatsache, deren theoretische Deutung allerdings noch aussteht, ist die von Dulong und Petit (1818) entdeckte Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme im festen Aggregatzustande befindlicher Elemente. Bezeichnet man das Produkt von Atomgewicht und spezifischer Wärme als Atomwärme, worunter man also diejenige in cal. ausgedrückte Wärmemenge zu verstehen hat, welche man einem g-Atom eines Elementes zuführen muss, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen, so lautet das Gesetz einfach: die Atomwärme von im festen Aggregatzustande befindlichen Elementen ist annähernd gleich gross, und zwar beträgt sie gegen 6,4. Das Gesetz ist nicht ganz strenge, denn es entfernt sich besonders bei Elementen von kleinerem Atomgewicht als 35 die Atomwärme beträchtlich von jenem Mittelwerthe. Bei den auffallendsten Ausnahmen, Bor [2,6], Kohlenstoff [2 bis 2,8, je nach der Modifikation], Silicium [ca. 4] hat H. F. Weber (1875) gezeigt, dass bei diesen Elementen die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem vom Dulong-Petit'schen Gesetze geforderten Werthe nähert [1]. Ein ziemlich starkes Ansteigen der Atomwärme mit der Temperatur zeigt nach den Messungen von Nilson und Pettersson (1880) auch das Beryllium, welches gleichfalls eine Ausnahme vom Dulong-Petit'schen Gesetze macht [Atomwärme = 3,71]. Am genauesten scheint sich das Gesetz bei den Metallen zu bewähren, wo es auch auf diejenigen mit niedrigem Atomgewicht, wie Lithium, Magnesium, anwendbar bleibt [2]; dass z. B. in der That ein g-Atom Lithium (7,03) dieselbe Wärmemenge zur Temperatursteigerung um 1° (6,6 cal.), wie ein g-Atom Uran (239), erfordert, zeigt besonders deutlich, dass man es hier mit einer sehr bemerkenswerthen Gesetzmässigkeit zu thun hat.

Hiernach hat man in der spezifischen Wärme eines neuen Elementes ein einfaches und bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaassregeln auch hinreichend sicheres Mittel zur Bestimmung seines Atomgewichts; zu beachten dürfte in erster Linie sein, dass die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ist, um sich davon zu überzeugen, ob sie nicht etwa mit der Temperatur zu sehr variirt; dass ferner die Bestimmung nicht dem Schmelzpunkte zu nahe ausgeführt werden und dass schliesslich das Atomgewicht des betreffenden Elementes nicht zu klein sein darf. So lieferte neuer-

---

[1] Moisson u. Gautier haben für Bor dies Resultat bestätigt; vgl. darüber Ann. chim. phys. (7) **7.** 568 (1896).

[2] Vgl. hierzu besonders Waterman, Spez. Wärme der Metalle. Phys. Rewiew **4.** 161 (1896).

dings[1]) eine Untersuchung des von Winkler entdeckten Germaniums die Atomwärme ca. 5,6, was zu Gunsten der Richtigkeit des für dies Element angenommenen Atomgewichts (72,3) spricht.

Es ist nun sehr bemerkenswerth und für die Atomgewichtsbestimmungen von Bedeutung, dass die Konstanz der Atomwärme auch für die im starren Aggregatzustande befindlichen Verbindungen bestehen bleibt; es gelang nämlich den Bemühungen von F. Neumann (1831), von Regnault (1840) und besonders von Kopp[2]), welcher in seiner berühmten Arbeit über die spezifische Wärme der festen Salze die Sache zu einem gewissen Abschlusse brachte, die Aufstellung einer weitgehenden und überraschenden Gesetzmässigkeit. Es ist hiernach die spezifische Wärme fester Stoffe eine ausgesprochen additive Eigenschaft (S. 104); die Molekularwärme einer festen Verbindung (Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente. Die Atomwärmen haben folgende Werthe für

$$C = 1{,}8,\ H = 2{,}3,\ B = 2{,}7,\ Be = 3{,}7,\ Si = 3{,}8,\ O = 4{,}0,\ P = 5{,}4,\ S = 5{,}4,\ Ge = 5{,}5$$

und für die übrigen Elemente übereinstimmend etwa 6,4.

Die spezifische Wärme des festen Wassers (Eises) beträgt z. B. 0,474, die Molekularwärme $18 \times 0{,}474 = 8{,}5$, während sich aus der Zusammensetzung des Wassers, der Formel $H_2O$ entsprechend,

$$2 \times 2{,}3 + 4 = 8{,}6$$

berechnet. Die spezifische Wärme von $CaCO_3$ beträgt 0,203, die Molekularwärme demgemäss 20,4, während sie sich nach Kopp's Gesetz zu $6{,}4 + 1{,}8 + 3 \times 4 = 20{,}2$ ergiebt; berechnet man aus diesem Werthe rückwärts wieder die spezifische Wärme durch Division mit dem Molekulargewichte, so erhält man 0,201 anstatt 0,203, und ähnlich gut ist die Uebereinstimmung in den hunderten von untersuchten Fällen, wenn auch kleine, aber die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen nicht fehlen.

Wir finden also, dass die aus den spezifischen Wärmen der Verbindungen berechneten Atomwärmen mit denen der Elemente, die man im festen Zustande untersuchen konnte, übereinstimmen. Man kann demgemäss mit grosser Sicherheit schliessen, dass z. B. Chlor im festen Zustande die spezifische Wärme $\frac{6{,}4}{35{,}5} = 0{,}180$ besitzen, also dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchen würde, und so ermöglicht sich allgemein die Bestimmung von Atomwärmen aus den spezifischen Wärmen von festen Verbindungen. — Für eine künftige kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes wird zweifelsohne der Umstand, dass die Wärmekapazität fester Stoffe vor und nach ihrer chemischen Vereinigung fast ungeändert bleibt, dass

[1]) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. physik. Chem. 1. 34 (1887).
[2]) Lieb. Ann. Suppl. 3. 1 u. 289 (1864).

also der Zuwachs der kinetischen und potentiellen Energie der Atome, welche einer Temperatursteigerung um $1^0$ entspricht, ebenso gross ist für die Atome eines unverbundenen, wie in chemischer Vereinigung mit anderen befindlichen Elementes, dass ferner (Gesetz von Dulong und Petit) dieser Energiezuwachs für die Atome der Mehrzahl der Elemente sehr nahe gleich ist, einst von grundlegender Bedeutung werden.

Für Atomgewichtsbestimmungen hat das Kopp'sche Gesetz insofern Wichtigkeit, als man mit seiner Hülfe die Atomwärme von Elementen aus der spezifischen Wärme ihrer im festen Aggregatzustande befindlichen Verbindungen ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an einem Beispiel die Benutzung des Kopp'schen Gesetzes zur Atomgewichtsbestimmung zu erläutern. Man habe die Zusammensetzung des Sublimats ermittelt und gefunden, dass auf ein g-Atom Chlor (35 g) 100 g Quecksilber kommen. Die spezifische Wärme dieser Verbindung beträgt nach Regnault 0,069. Wir berechnen nun die Molekularwärme der Verbindung für die verschiedenen denkbaren Formelgewichte:

| Formelgewicht | Molekularwärme |
|---|---|
| $HgCl = 100 + 35$ | $135 \times 0{,}069 = 9{,}3$ anstatt 12,8 |
| $HgCl_2 = 200 + 70$ | $270 \times 0{,}069 = 18{,}6$ „ 19,2 |
| $HgCl_3 = 300 + 105$ | $405 \times 0{,}069 = 28{,}0$ „ 25,6 |

Nur für das Formelgewicht $HgCl_2$, d. h. nur unter der Annahme, dass im Molekül des Sublimats auf ein Atom Quecksilber zwei Atome Chlor kommen, dass also das Atomgewicht des Quecksilbers 200 beträgt, stimmt die gefundene mit der berechneten Molekularwärme hinreichend überein. — Auf das Molekulargewicht übrigens erlaubt eine derartige Rechnung gar keinen Schluss zu ziehen; denn wenn das Molekül des Sublimats die Grösse $(HgCl_2)_n$ besitzt, so wird sowohl der beobachtete wie der berechnete Wert auf das $n$-fache erhöht und die Uebereinstimmung bleibt für jeden beliebigen Werth von $n$ bestehen.

Die spezifische Wärme flüssiger Stoffe ist offenbar erheblich komplizirteren Charakters, wenigstens haben sich hier einfache Verhältnisse bisher nicht ergeben. — Auf die spezifische Wärme der Gase, welche in gewissen Fällen von hoher Bedeutung für Atomgewichtsbestimmungen werden kann, werden wir im folgenden Kapitel zurückkommen. Erwähnt sei hier nur noch, dass die Atomwärme einatomiger Gase 3,0 beträgt, also etwa halb so viel, als es das Gesetz von Dulong und Petit für feste Stoffe verlangt.

**Isomorphie.** Die von E. Mitscherlich (1820) entdeckten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Isomorphie bieten einen neuen unabhängigen Weg zur Bestimmung des ersteren, der zwar als einziger unzureichend gewesen wäre, aber als accessorisches Moment von grösster Wichtigkeit ist und auch wiederholt mit praktischem Erfolge betreten wurde.

Als wichtigste Kennzeichen der Isomorphie pflegt man folgende anzusehen:

1. der Bedeutung dieser Bezeichnung entsprechend in erster Linie die Gleichheit der Krystallform, die sich in völliger Uebereinstimmung der Symmetrieeigenschaften und annähernder Uebereinstimmung der geometrischen Konstanten äussern muss;

2. Fähigkeit, Mischkrystalle in (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) beliebigen Mengenverhältnissen zu bilden;

3. Fähigkeit gegenseitiger Ueberwachsung, d. h. Krystalle der einen Substanz vermögen in der übersättigten Lösung der anderen weiterzuwachsen.

In neuester Zeit hat Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **22.** 330, 1897) die Fähigkeit einer krystallisirten Substanz, die Uebersättigung einer zweiten aufzuheben und so als Keim für ihre Krystallisation zu dienen, als Kennzeichen der Isomorphie vorgeschlagen. Es scheint dies sehr beachtenswerthe Kriterium eine Kombination von 2 und 3 zu sein, doch soll hierauf nicht weiter eingegangen werden, da es noch fast völlig an einer experimentellen Prüfung dieses Kriteriums fehlt und eine solche gerade auf dem zur Zeit noch rein empirischen Gebiete der Isomorphielehre Vorbedingung für jede Anwendung bildet.

Es ist eine grosse Anzahl analoger isomorpher Verbindungen bekannt, in welchen verschiedene Elemente sich im Verhältniss ihrer Atomgewichte gegenseitig vertauscht haben, und es ist bisher noch kein unzweifelhaftes Beispiel aufgefunden worden, wo eine solche Vertretung in mit den angenommenen Atomgewichten unverträglicher Weise erfolgt ist. — Umgekehrt aber darf man keineswegs schliessen, dass, wenn beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes die Krystallform der Verbindung sich geändert hat, dann etwa nothwendig der Ersatz nicht im Verhältniss ihrer Atomgewichte stattgefunden hätte.

Die folgende Tabelle enthält die isomorphen Reihen der Elemente, wie sie von Arzruni[1]) aufgestellt sind. Die zu einer Reihe gehörigen Elemente (bezw. Radikale) vermögen sich also in ihren analogen Verbindungen häufig im Verhältniss ihrer Atomgewichte isomorph (ohne Aenderung der Krystallform und ohne bedeutende Aenderung der geometrischen Konstanten) zu vertreten; bei den durch ein Semikolon getrennten Elementen beschränkt sich die Isomorphie auf eine verhältnissmässig geringere Anzahl analoger Verbindungen. — Regulär krystallisirende Verbindungen eignen sich begreiflich, selbst bei Uebereinstimmung des Habitus, wenig zum Nachweis der Isomorphie.

---

[1]) Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Braunschweig 1893. Im Bd. I von Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie.

## Isomorphe Reihen.

I. H(?), K, Rb, Cs, $NH_4$, Tl; Na, Li; Ag.

Beispiel:

| | | |
|---|---|---|
| $Tl_2SO_4$ | rhombisch $a:b:c$ | $= 0,5539:1:0,7319$ |
| $(NH_4)_2SO_4$ | " " | $= 0,5643:1:0,7310$ |
| $Rb_2SO_4$ | " " | $= 0,5723:1:0,7522$ |
| $K_2SO_4$ | " " | $= 0,5727:1:0,7464$ |
| $Cs_2SO_4$ | " " | $= 0,5805:1:0,7400$ |
| $KHSO_4$ | " " | $= 0,5806:1:0,7489$ |
| $NH_4HSO_4$ | " " | $= 0,6126:1:0,7436$ |
| $Ag_2SO_4$ | rhombisch $a:b:c$ | $= 0,5713:1:1,2382$ |
| $Na_2SO_4$ | " " | $= 0,5914:1:1,2492$ |

II. Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca.
Beispiel: $CoPtCl_6 . 6H_2O$, $FePtCl_6 . 6H_2O$ u. s. w.

III. Ca, Sr, Ba, Pb.
Beispiel: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$.

IV. La, Ce, Di, Y, Er.
Beispiel: $Di_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ u. s. w.

V. Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Rh, Ga, In, Ti.
Beispiel: $Cr_2O_3$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Ti_2O_3$.

VI. Cu, Hg, Pb, Ag, Au.

VII. Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Ir, Os, Pd, Pt, Te.
Beispiel: $K_2PtCl_4$, $K_2PdCl_4$.

VIII. N, P, V, As, Sb, Bi.
Beispiel: $As_2S_3$, $Sb_2S_3$, $Bi_2S_3$.

IX. Nb, Ta.

X. S, Se, Cr, Mn, Mo, Wo; Te(?), As, Sb.

XI. F, Cl, Br, J; Mn; Cy.

Nicht unterzubringen sind die Elemente:
B, Sc, Yt, C, O, Tb.

Im allgemeinen können sich Elemente (oder Radikale) um so leichter isomorph vertreten, je komplizirter die Verbindung zusammengesetzt ist, offenbar deswegen, weil dann, wie schon Kopp (1863) bemerkt hat, der ungleichartige Einfluss dieser Elemente auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der anderen Bestandtheile in den Hintergrund tritt. So sind Natron- und Kalisalze im allgemeinen nicht isomorph, wohl aber in so komplizirten Verbindungen wie den Alaunen $K_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$ und $Na_2Al_2(SO_4)_4 . 24H_2O$.

Entdeckt wurde die Isomorphie von Mitscherlich an den vier tetragonal krystallisirenden Salzen $H_2KPO_4$, $H_2KAsO_4$, $H_2(NH_4)PO_4$, $H_2(NH_4)AsO_4$, ausserdem am Korund ($Al_2O_3$) und Eisenglanz ($Fe_2O_3$). Einige der bekanntesten Reihen isomorpher Körper sind: die Alaune; $CaCO_3$ als Aragonit, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ (rhombisch); $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ (desgl.); $MgSO_4 + 7H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $NiSO_4 + 7H_2O$ (rhombisch hemiëdrisch). Eine ausführliche Zusammenstellung hat H. Topsoë[1]) geliefert. Erwähnt sei noch, dass auch Elemente und Radikale (wie z. B. K und $NH_4$) sich gegenseitig isomorph vertreten können.

Zweifellos hat man es hier mit einer sehr beachtenswerthen Gesetzmässigkeit zu thun; bei ihrer näheren Betrachtung und insbesondere bei einer vorsichtigen Durchmusterung der auf diesem Gebiete gemachten zahlreichen Beobachtungen[2]) entstehen jedoch alsbald gewisse Bedenken.

Die Bedingung einer „annähernden Uebereinstimmung" der geometrischen Konstanten lässt sofort die Frage entstehen, wo die Grenze zwischen Gleichheit und Unterschied der Krystallform zu ziehen sei; wenn man, da dies nicht möglich ist, in der Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, das entscheidende Kriterium für das Statthaben von Isomorphie sucht, so stösst man sofort auf die gleiche Schwierigkeit, weil, wie wir bereits S. 121 sahen, auch in der gegenseitigen Mischbarkeit fester Stoffe sich alle denkbaren Abstufungen vorfinden. Was schliesslich das dritte Merkmal der Isomorphie anlangt, nämlich die Fähigkeit der Ueberwachsung, so liegen Beobachtungen vor, dass auch Substanzen, die nicht die geringste chemische oder krystallographische Analogie aufweisen, jene Erscheinung zeigen, der Retgers[3]) aus diesem Grunde jeglichen Werth für die Beurtheilung von Isomorphiefällen abspricht.

Da auch in Zukunft kein Kriterium gefunden werden dürfte, das die Frage, ob Isomorphie vorliegt oder nicht, in allen Fällen mit einem unzweideutigen ja oder nein wird beantworten lassen, so ist zunächst daran festzuhalten, dass nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und häufig müssigen Frage, ob im gegebenen Falle Isomorphie vorliegt oder nicht, Gegenstand zielbewusster Forschung sein kann. Nur fragt es sich, welche Eigenschaften für den „Grad der Isomorphie" den Maassstab zu bilden geeignet sind.

Von den Eigenschaften der Krystalle ist nun ihre Form zwar eine wichtige und in die Augen fallende; aber es liegt kein Grund vor, ihr eine maassgebende Bedeutung gegenüber der Elasticität, den optischen Konstanten u. s. w. einzuräumen. Dass man zunächst nach Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung

---

[1]) Tidskrift f. Fysik ok Chemi. **8.** 5. 193. 321 (1869) und **9.** 225 (1870). Vgl. besonders aber die oben erwähnte Monographie von Arzruni.

[2]) Vgl. insbesondere die schon S. 121 citirten Arbeiten von Retgers. Ein Resumé dieser recht umfangreichen Arbeiten findet sich in Jahrbuch für Mineral. 1891, I 132, sowie im Chem. Centralbl. 1891—92.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 460 (1890).

hte, ist erklärlich, da diese Eigenschaft dem Beobachter sich gleich-
ı aufdrängte; dass man solche fand, war eine wichtige Errungen-
aft, auch wenn sie ihre ausnahmslose Gültigkeit späterhin nicht be-
ıpten konnten; aber jene Entdeckung zu einem leitenden Prinzip der
schung erheben zu wollen, hiesse denn doch, sich freiwillig die
seln historischer Zufälligkeit anlegen.

Deutlicher als in der Krystallform äussert sich die chemische
alogie zweier Krystalle in ihrer Mischbarkeit und es erscheint
ıer vollkommen berechtigt, wenn Retgers bei seinen Unter-
hungen mit grosser Entschiedenheit den Satz betont, dass zwar die
bachtung einer grösseren oder geringeren Aehnlichkeit der Form
ıer Salze von Interesse, dass aber der Schwerpunkt der Unter-
hung auf ihre gegenseitige Mischbarkeit zu legen sei. Als Stufen-
ge der Mischbarkeit können wir mit Retgers etwa folgende
stellen:

1. Mischbarkeit in allen Verhältnissen, übrigens ein seltener Fall.
physikalischen Eigenschaften (u. a. auch die Krystallform) gleichen
ı in der Mischungsreihe stetig und allmählich aus und sind aus-
prochen additiv.

2. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physi-
ischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind ausgesprochen additiv,
h. aus denen der beiden reinen Substanzen zu berechnen.

3. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physi-
ischen Eigenschaften der Mischkrystalle sind zwar ebenfalls additiv,
ein man muss bei der Berechnung der Eigenschaften der Mischungs-
he auf der einen Seite der Lücke dem auf der anderen Seite befind-
ıen Endgliede andere Eigenschaften zuschreiben, als ihm in Wirk-
ıkeit zukommen, z. B. auch andere Krystallform. Bisweilen
ebt es eine labile Form jenes Endgliedes, die im freien
stande sich so verhält, als ob durch ihre Beimengung
r Mischkrystall entstanden wäre, deren Eigenschaften sich
o durch Extrapolation über die Lücke finden lassen (sogenannte
di- oder Isopolymorphie).

4. Beschränkte Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung, die bereits
einen erheblicheren chemischen Kontrast hindeutet; die Eigen-
ıaften des Doppelsalzes sind mehr oder weniger anders, als sich aus
ıen seiner Endglieder berechnet. Die letzte Stufe ist:

5. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.

So sind in der Mischungsreihe Ammonium- und Kaliumsulfat die
zifischen Volumina der in jedem Verhältniss darstellbaren Misch-
stalle aus denen der Endglieder ziemlich genau zu berechnen, wie
S. 121 sahen; das Verhalten dieses Salzpaares entspricht also
n unter 1 angegebenen. Eisen- und Magnesiumsulfat, die eine iso-
ıorphe Mischung bilden, sind ebenso zweifellos 3 einzuordnen
121).

Man sieht leicht, dass man eine scharfe Grenze allenfalls zwischen
ınd 2 ziehen kann; die Frage nämlich, ob die Mischungsreihe eine

Lücke bietet oder nicht, ist wohl stets experimentell unzweideutig zu beantworten, wenn man nur für die beiden zu mischenden Krystalle ein gemeinschaftliches Lösungsmittel besitzt oder ihren gemeinschaftlichen Schmelzfluss auf Krystallisation untersuchen kann. Man könnte daher versucht sein, Mischbarkeit in allen Verhältnissen als das ausschlaggebende Kriterium der Isomorphie hinzustellen; dies aber würde nicht nur heissen, die Isomorphie zu einer ganz singulären Erscheinung zu stempeln, sondern auch aus dem Grunde unzweckmässig sein, weil man höchstwahrscheinlich durch Temperaturänderungen viele Krystalle von beschränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar machen kann, ebenso wie auch manche Flüssigkeiten, wie Wasser und Phenol, bei manchen Temperaturen beschränkt, bei anderen in jedem Verhältniss sich gegenseitig lösen.

Zweifellos ist das Studium der Mischung der einseitigen Betrachtung von Krystallform vorzuziehen, wie viele von Retgers beobachtete Fälle beweisen. „Wenn uns z. B. ein Prisma von $KNO_3$, ein Rhomboëder von $NaNO_3$, eine Tafel von $KClO_3$ und ein Würfel von $NaClO_3$ vorgelegt werden, als vier Substanzen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, würde niemand auf den Gedanken kommen, dass hier chemisch analoge Körper vorliegen. Dass dies aber der Fall ist, wird sofort unzweideutig durch das Zusammenkrystallisiren bewiesen." — Auf der anderen Seite mahnen gewisse Fälle zur Vorsicht, weil die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, denn doch nicht ausschliesslich eine Eigenschaft chemisch analoger Körper ist; so kommt dem Salmiak die nach unseren bisherigen Erfahrungen freilich ziemlich vereinzelt stehende Eigenschaft zu, chemisch ganz heterogene Stoffe bis zu einem gewissen Grade in sich aufzunehmen[1]); festes Benzol vermag mit Jod gemischt auszukrystallisiren (S. 169) u. s. w.

Schliesslich möchte ich den Stand der Isomorphielehre, auf dem sie sich meiner Meinung nach gegenwärtig befindet, durch folgende Sätze bezeichnen:

Die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemisch zu bilden, ist eine ganz allgemeine; in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkrystalle nur innerhalb gewisser Grenzen, nämlich denen der gegenseitigen Sättigung, darstellbar. Jeder feste Stoff vermag also jede andere Substanz mindestens spurenweise aufzunehmen und mit ihr eine, wenn auch meistens äusserst verdünnte, feste Lösung (S. 167) zu bilden; ihre Koncentration ist zweifellos ausserordentlich klein, wenn der feste Stoff ein Metall und die zu lösende Substanz eine nichtmetallische ist, oder vice versa und sie entzieht sich meistentheils wegen ihrer Geringfügigkeit, obwohl wahrscheinlich sehr viel grösser als im obigen Falle, der Wahrnehmung auch dort, wo es sich um Auflösung von festem Salz in Salz handelt. Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so dass man die

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Krystall. 8. 438 (1883); Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 8. 385 (1892).

Fähigkeit, innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältniss Mischkrystalle zu bilden, fast ausschliesslich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft. Da beim Falle vollständiger Mischbarkeit alle Eigenschaften des Mischkrystalls, also auch seine Form, eine stetige Funktion der Zusammensetzung (genau wie bei jedem flüssigen oder gasförmigen Gemische) sein muss, da aber ein allmählicher, stetiger Ausgleich der Krystallform erfahrungsgemäss nur möglich ist, wenn bei den beiden reinen Krystallen bereits anfängliche Aehnlichkeit vorhanden war, so folgt (gewissermassen als ein Spezialfall des obigen viel allgemeineren Satzes) die Mitscherlich'sche Regel, dass häufig chemisch analoge Stoffe ähnliche Krystallform besitzen.

Zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, so kann die Krystallform der Endglieder beliebig verschieden sein, während chemische Analogie doch in weitestem Maasse vorhanden ist; da nun in den Mischungsreihen zu beiden Seiten der Lücke jeder Krystall gezwungen ist, sich der Krystallform des anderen anzupassen, so deutet eine grössere Ausdehnung der Mischungsreihe darauf hin, dass er sie anzunehmen eine gewisse Neigung besitzt; thatsächlich wird es dann oft beobachtet, dass auch in ganz reinem Zustande der eine Krystall als labile Modifikation die Form des anderen anzunehmen vermag (Isodi- oder Isopolymorphie).

Sozusagen versteckt liegt also der Isomorphie die Regel zu Grunde, dass die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst, eine Regel übrigens, die man bei Flüssigkeiten in dem Satze wiederfindet, dass chemisch nahestehende Stoffe sich in allen Verhältnissen gegenseitig lösen. Nur werden, da ceteris paribus eine feste Mischung (hauptsächlich wohl, weil die Krystallform hier beschränkend wirkt) sich überhaupt schwieriger bildet als eine flüssige, im ersten Falle an die chemische Analogie weit grössere Anforderungen gestellt als im letzteren.

**Das periodische System der Elemente** [1]. Zu den oben erwähnten Thatsachen, die uns bereits mit grossem Vertrauen zu der gegenwärtig angenommenen Atomgewichtstabelle zu erfüllen geeignet sind, kommt als weitere mächtige Stütze das sogenannte „natürliche" oder „periodische System" der Elemente hinzu, welches gewisse schon längst vermuthete Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und den Eigenschaften der Stoffe zu einem wohl abgerundeten Bilde vereinigt und in vielen Punkten erweitert. Der Umstand allein, dass bei einer durchgreifenden Aenderung der Atomgewichtszahlen die Mehrzahl dieser Regelmässigkeiten zum Verschwinden gebracht würde, lässt einen derartigen Versuch auf absehbare Zeit als aussichtslos erscheinen.

Bereits 1829 machte Doebereiner darauf aufmerksam, dass sich Triaden von Elementen angeben lassen, die in ihrem chemischen und

---

[1]) Bei Abfassung dieses Abschnitts wurde Lothar Meyer, „Grundzüge der theoretischen Chemie", Leipzig 1890, benutzt.

physikalischen Verhalten grosse Analogie und dabei in ihren Atomgewichten gewisse Regelmässigkeiten aufweisen. So repräsentiren

| | | | Diff. |
|---|---|---|---|
| Lithium | = | 7,03 | |
| | | | 16,02 |
| Natrium | = | 23,05 | |
| | | | 16,06 |
| Kalium | = | 39,11 | |
| Calcium | = | 40,1 | |
| | | | 47,5 |
| Strontium | = | 87,6 | |
| | | | 49,8 |
| Baryum | = | 137,4 | |
| Schwefel | = | 32,1 | |
| | | | 46,9 |
| Selen | = | 79,0 | |
| | | | 48,5 |
| Tellur | = | 127,5 | |
| Chlor | = | 35,45 | |
| | | | 44,55 |
| Brom | = | 80,0 | |
| | | | 46,9 |
| Jod | = | 126,9 | |

Reihen je dreier einander ähnlicher Elemente, deren Atomgewichte ziemlich konstante Differenzen aufweisen; andrerseits findet man in

| | | |
|---|---|---|
| Eisen | = | 56,0 |
| Kobalt | = | 58,9 |
| Nickel | = | 58,1 |
| Ruthenium | = | 101,7 |
| Rhodium | = | 103,0 |
| Palladium | = | 106,4 |
| Osmium | = | 191 |
| Iridium | = | 193,1 |
| Platin | = | 194,9 |

Triaden analoger Elemente von nur wenig verschiedenen Atomgewichten.

An Versuchen, in die vorliegenden Gesetzmässigkeiten tiefer einzudringen, hat es in der Folge nicht gefehlt; allein eine umfassende Verallgemeinerung und konsequente Ausnützung derselben bis zu einer einheitlichen Klassifikation der Elemente findet sich erst in den Arbeiten von Mendelejeff und von Lothar Meyer (1869), die auf nur wenig verschiedene Weise zu dem gleichen Endergebniss gelangten, dass die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind. Aus nebenstehender Anordnung wird dies im einzelnen ersichtlich:

**Tabelle der Elemente**

in systematischer Anordnung mit den (auf ca. 1 Promille abgerundeten) Atomgewichten nach S. 36, Kolumne II.

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li 7,03 | Be 9,08 | B 10,95 | C 12,0 | N 14,04 | O 16,0 | F 19,06 | | | |
| Na 23,05 | Mg 24,3 | Al 27,1 | Si 28,4 | P 31,02 | S 32,1 | Cl 35,45 | | | |
| K 39,11 | Ca 40,1 | Sc 44,1 | Ti 48,2 | V 51,4 | Cr 52,14 | Mn 55,0 | Fe 56,0 | Co 58,9 | Ni 58,1 |
| Cu 63,6 | Zn 65,4 | Ga 69,9 | Ge 72,5 | As 75,0 | Se 79,0 | Br 80,0 | | | |
| Rb 85,4 | Sr 87,6 | Y 89,0 | Zr 90,4 | Nb 93,7 | Mo 96,0 | ? | Ru 101,7 | Rh 103,0 | Pd 106,4 |
| Ag 107,9 | Cd 112,0 | In 113,9 | Sn 119,1 | Sb 120,4 | Te 127,5 | J 126,9 | | | |
| Cs 132,9 | Ba 137,4 | La 138,6 | Ce 140,2 | — | — | — | | | |
| — | — | Yb 173,2 | — | Ta 182,8 | W 184,8 | — | Os 191 | Ir 193,1 | Pt 194,9 |
| Au 197,2 | Hg 200,0 | Tl 204,1 | Pb 206,9 | Bi 208,1 | — | — | | | |
| — | — | — | Th 232,6 | — | U 239,6 | | | | |

In den beiden ersten Perioden (Horizontalreihen) finden sich nur je sieben Elemente, von denen die beiden unter einander stehenden sehr ähnlich sind. Bei den folgenden vier Reihen besitzen zwar auch die direkt unter einander befindlichen Elemente einige Aehnlichkeit; aber ins Auge fallend wird dieselbe erst, wenn man beim Vergleiche eine überspringt, also z. B. das K mit dem Rb, das Cu mit dem Ag, das Zn mit dem Cd, das Br mit dem J u. s. w. in Parallele stellt. Die siebente und achte Reihe ist recht lückenhaft; vielleicht, dass an Ce sich die noch wenig untersuchten Erdmetalle anschliessen werden. Die Elemente der neunten Reihe nähern sich, soweit sie bekannt sind, gut den entsprechenden der sechsten an.

Eine eigenthümliche Stellung nehmen die Elemente der achten Kolumne ein, welche von den Gruppen des Eisens, des Palladiums und des Platins ausgefüllt ist; die Atomgewichte je dreier Elemente stehen sich unter einander näher, als die der vorhergehenden Horizontalreihen, und dasselbe lässt sich von ihren Eigenschaften sagen; die drei Triaden spielen also gleichsam die Rolle, die sonst je einem Elemente zukommt, aber gleichzeitig die Rolle von Elementen, die in das übrige Schema nicht recht hineinpassen wollen.

Sehr deutlich gelangt, wie besonders Mendelejeff hervorhob, bei obiger Anordnung der Elemente die Beziehung zwischen dem chemischen Werthe (gegenüber dem Sauerstoff) und dem Atomgewichte zum Ausdruck, wie man sofort sieht, wenn man in obige Tabelle anstatt der Elemente ihre Oxyde einführt:

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | $Be_2O_2$ | $B_2O_3$ | $C_2O_4$ | $N_2O_5$ | — | — | — |
| $Na_2O$ | $Mg_2O_2$ | $Al_2O_3$ | $Si_2O_4$ | $P_2O_5$ | $S_2O_6$ | $Cl_2O_7$ | — |
| $K_2O$ | $Ca_2O_2$ | $Sc_2O_3$ | $Ti_2O_4$ | $V_2O_5$ | $Cr_2O_6$ | $Mn_2O_7$ | — |
| $Cu_2O$ | $Zn_2O_2$ | $Ga_2O_3$ | $Ge_2O_4$ | $As_2O_5$ | $Se_2O_6$ | $Br_2O_7$ | — |
| $Rb_2O$ | $Sr_2O_2$ | $Y_2O_3$ | $Zr_2O_4$ | $Nb_2O_5$ | $Mo_2O_6$ | — | $Ru_2O_8$ |
| $Ag_2O$ | $Cd_2O_2$ | $In_2O_3$ | $Sn_2O_4$ | $Sb_2O_5$ | $Te_2O_6$ | $J_2O_7$ | — |
| $Cs_2O$ | $Ba_2O_2$ | $La_2O_3$ | $Ce_2O_4$ | $Ta_2O_5$ | $W_2O_6$ | — | $Os_2O_8$ |
| $Au_2O$ | $Hg_2O_2$ | $Tl_2O_3$ | $Pb_2O_4$ | $Bi_2O_5$ | $U_2O_6$ | — | — |

Allein der Betrachtung dieser Regelmässigkeit muss sofort die Warnung folgen, sich nicht von ihr zu sehr blenden zu lassen; denn, wie bekannt, bilden sehr viele Elemente mehrere Oxyde, aus denen das passende herausgesucht und in obige Tabelle übertragen ist, und andrerseits sind einige unbequeme Elemente in die Tabelle überhaupt gar nicht aufgenommen worden.

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass die oben mitgetheilte Anordnung noch gewisse Widersprüche enthält, die ihrer Lösung harren. Von der Reihe

, Silber, Gold kann man nicht gerade behaupten, dass sie eine grosse
:he Analogie zum Ausdruck bringt, die Elemente der achten Kolumne
keinen sehr glücklichen Platz u. s. w. So sind denn wiederholt Abände-
des Mendelejeff'schen Schemas vorgeschlagen worden, in neuerer Zeit
'alker (Cem. News **68.** 251, 1891) und Jul. Thomsen (Zeitschr. anorg.
**9.** 190. 283, 1895). Während letzterer Forscher das Hauptgewicht auf das
positive und elektronegative Verhalten der Elemente legt und in seiner
ıung dies deutlicher zum Ausdruck bringt, als in der früher mitgetheilten
ıung der Fall ist, erreicht Walker durch das nachfolgende Schema eine
Scheidung zwischen Metallen und Metalloiden:

| Gruppe | | | Gerade Reihen 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | | | K | Rb | Cs | — | — |
| II. | | | Ca | Sr | Ba | — | — |
| III. | | | Sc | Y | La | Yb | — |
| IV. | | | Ti | Zr | Ce | — | Th |
| V. | | | V | Nb | Di | Ta | — |
| VI. | | | Cr | Mo | — | W | U |
| VII. | | | Mn<br>Fe | —<br>Ru | —<br>— | —<br>Os | |
| VIII. | | | Co<br>Ni | Rh<br>Pd | —<br>— | Jr<br>Pt | |
| I. | Li | Na | Cu | Ag | — | Au | |
| II. | Be | Mg | Zn | Cd | — | Hg | |
| III. | B | Al | Ga | In | — | Tl | |
| IV. | C | Si | Ge | Sn | — | Pb | |
| V. | N | P | As | Sb | — | Bi | |
| VI. | O | S | Se | Te | — | — | |
| VII. | F | Cl | Br | J | — | — | |
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | |
| | Ungerade Reihen. | | | | | | |

Auf diese Weise kommt der Sauerstoff neben den Schwefel; Fluor reiht
:n Halogenen an. Lithium ist dem nahe verwandten Magnesium, Beryllium
.luminium, Bor dem Silicium benachbart. Die Nichtmetalle scheiden sich
von den Metallen; es ist möglich, eine gerade Linie zu ziehen, welche die
cheide zwischen diesen beiden Gruppen von Elementen bildet. Freilich
ı einige Unebenheiten auch bei dieser Anordnung bestehen, insbesondere
nen als die Fortsetzung von Lithium und Natrium die Metalle Kupfer,
, Gold, während Kalium, Rubidium und Cäsium jenen Elementen doch er-
:h viel näher stehen.

Das von Rayleigh und Ramsay entdeckte Argon passt, wenigstens mit
;egenwärtig wahrscheinlichsten Atomgewicht 39,8, überhaupt nicht in das
ische System; dasselbe ist sehr nahe dem des Calciums (40,0), aber von einer
ichkeit beider Elemente kann keine Rede sein; auch für Helium (wahrschein-

liches Atomgewicht 4,28) lässt sich zur Zeit noch kein bestimmter Platz im natürlichen System der Elemente angeben. Vgl. darüber Ramsay, Chem. News **73.** 283 (1896). Versuche, durch passende Umgestaltung auch diese Elemente in das natürliche System einzuordnen vgl. bei Thomsen (s. o.) und Lecoq de Boisbaudran (Compt. rend. **120.** 1097, 1895), besonders aber in der weiter unten besprochenen Arbeit von Rydberg.

Weniger bedenklich ist, dass der Wasserstoff mit seinem ganz ausnahmsweise kleinen Atomgewicht kein Unterkommen im periodischen System findet.

Erwähnt sei, dass schon Newlands 1864 die Elemente nach dem Atomgewicht systematisch zu ordnen gesucht hat; zur weiteren Geschichte des periodischen Gesetzes, vgl. K. Seubert, Zeitschr. anorg. Chem. **9.** 334 (1895). — Ueber die Bedeutung des periodischen Systems für den Unterricht vgl. Lothar Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **26.** 1230 (1893).

**Regelmässigkeit der Atomgewichtszahlen.** Sehr bemerkenswerth ist, dass die Atomgewichtszahlen einer relativ grossen Anzahl von Elementen, und zwar besonders von kleinerem Atomgewicht, sich in auffälliger Weise ganzen Zahlen nähern; eine auf Grund hiervon von Prout (1815) geäusserte Hypothese, dass dieselben genau ganzzahlige Vielfache des Atomgewichts des Wasserstoffs seien, ist zwar sicherlich falsch, aber doch bleibt als Thatsache bestehen, dass viele Elemente sich jener Hypothese mit einer Annäherung unterordnen, die unmöglich zufällig sein kann.

Den hier vorhandenen unverkennbaren Regelmässigkeiten nachzuspüren hat Rydberg (1886) unternommen und in einer kürzlich (Zeitschr. anorg. Chem. **14.** 66, 1897) veröffentlichten, sehr gründlichen Studie eine ganze Reihe auffallender Gesetzmässigkeiten aufgedeckt, die für eine künftige Fortentwicklung des periodischen Systems der Elemente zweifellos von hoher Bedeutung sind. Die Atomgewichte $P$ lassen sich auf die Form bringen $P = N + D$, worin $N$ eine ganze Zahl und $D$ bei den Elementen mit kleinerem Atomgewicht klein gegen eins, immer aber sehr klein gegen $N$ ist. Bezeichnet nun $M$ eine ganze Zahl — Rydberg nennt sie die Ordnungszahl des Elements —, so besitzen die Grundstoffe mit ungeradem $M$ ungerade Valenz und ungerade Werthe von $N$ der Form $N = 2M + 1$, die Grundstoffe mit geradem $M$ aber gerade Valenz und gerade Werthe von $N$ der Form $N = 2M$. Die Werthe von $D$, die sich auf Grund obiger Regeln ziemlich sicher ermitteln lassen, zeigen sich bei dieser Betrachtungsweise als ausgesprochen periodische Funktionen des Atomgewichts. Daraus ergiebt sich der naheliegende Hinweis, dass man bei Untersuchungen über das periodische System anstatt der Atomgewichte die Werthe von $N$ oder besser vielleicht noch die damit ja einfach zusammenhängenden Werthe von $M$, die Ordnungszahlen der Elemente, als unabhängige Veränderliche zu wählen hat. Verfährt man nach diesem Prinzip, so schwindet auch die Schwierigkeit, die das neu bestimmte Atomgewicht des Tellurs (127,5 anstatt 125) dem periodischen System bereitet. Nach der bisherigen Auffassung würde der Werth 127,5 das Tellur hinter das Jod, also an einen ganz hoffnungslosen Platz versetzen; nach Rydberg aber bleibt es mit $M = 60$, $N = 120$, $D = 7{,}5$ an der ihm zukommenden Stelle und der Werth von $D = 7{,}5$ passt sogar noch besser als $D = 5{,}0$ mit den $D$-Werthen der angrenzenden Elemente. — Für Wasserstoff (Element mit ungerader Valenz) ist $M = 0$, was seine Ausnahmestellung gut charakterisirt. Argon passt in das System von Rydberg, wenn man ihm das, allerdings zunächst noch wenig plausible, Atomgewicht 19,9 (anstatt 39,8) zuschreibt. — Dort, wo die Kurven, welche im Sinne des periodischen Gesetzes eine beliebige Eigenschaft $E$ als Funktion von $M$ ausdrücken, ein Maximum oder Minimum besitzen, ändert sich $E$ natürlich nur wenig mit $M$, und da für die verschiedensten Eigenschaften solche Maxima oder Minima auf nahe benachbarte Stellen fallen, so entstehen Elemente von relativ

geringer Verschiedenheit („Zwillingselemente" nach R. Lorenz, der hierfür, Zeitschr. anorg. Chem. **12.** 329, **14.** 103, 1897, eine Reihe Gesetzmässigkeiten dargelegt hat).

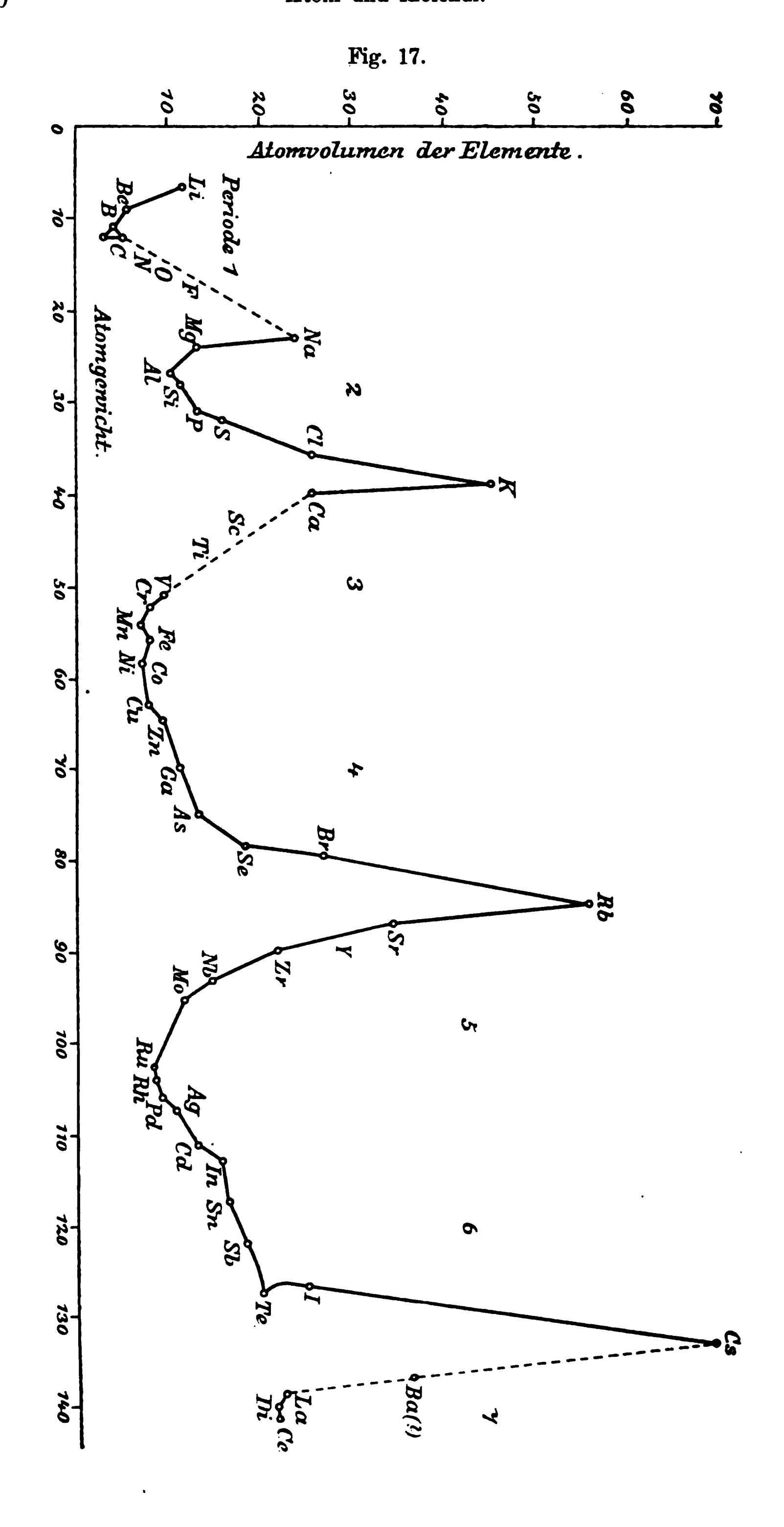
Weitere Bemerkungen über Regelmässigkeiten der Atomgewichte findet man bei Jul. Thomsen (Bull. Acad. Danemark vom 14. Dez. 1894) und bei M. Töpler (Ges. Isis Dresden 1896, Abh. 4).

**Physikalische Eigenschaften der Elemente.** Auch einige physikalische Eigenschaften stehen in einer mehr oder weniger deutlichen Beziehung zu den Atomgewichten. Eine oberflächliche Betrachtung lehrt bereits, dass die metallischen Elemente (mit Ausnahme der letzten Reihen) nur in den äusseren Vertikalkolumnen versammelt sind, und dass in den mittleren die Metalloide vorherrschen. Deutlich sind auch die Beziehungen zum Atomvolumen, d. h. dem Volumen in Kubikcentimeter, welches von einem g-Atom eines Elementes im festen Aggregatzustande eingenommen wird (L. Meyer, 1870), wie in beistehender Kurvenzeichnung sehr auffällig hervortritt (Fig. 17 auf folgender Seite).

Die höheren, recht lückenhaften Perioden sind nicht aufgenommen; eine periodische Veränderung des Atomvolumens ist unverkennbar; das Maximum desselben liegt bei den Alkalimetallen und das Minimum bei C, Al, Ni, Ru, Os. Aehnlich verhalten sich auch die Schmelzpunkte, wie die Tabelle auf S. 191 zeigt.

Trägt man sich die Atomgewichte als Abscissen und die Schmelzpunkte als Koordinaten graphisch auf, so werden die vorhandenen Regelmässigkeiten noch deutlicher und man erhält eine wellenförmige Kurve, deren Maxima von den Elementen der vierten und fünften Vertikalreihe gebildet werden. Die S. 190 gezeichnete Kurve der Atomvolumina zeigt einen ähnlichen Verlauf, und der Vergleich beider Kurven ergiebt, dass alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rothgluth flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumkurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten der Kurve. Bei Vergleich der in einer Vertikalreihe stehenden, eine natürliche Familie bildenden Elemente ergiebt sich, dass in den meisten dieser Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt zunimmt; doch zeigen die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, ferner die Gruppe der Schwermetalle Zn, Cd, Hg, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba das entgegengesetzte Verhalten, wie überhaupt fast alle auf dem periodischen System fussende Gesetzmässigkeiten immer nur im Grossen und Ganzen Gültigkeit besitzen.

Fig. 17.


Atomvolumen der Elemente.
Atomgewicht.
Periode 1
2
3
4
5
6
7
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
Li
Be
B
C
N
O
F
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
As
Se
Br
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Cs
Ba(?)
La
Ce
Di

**Schmelzpunkte der Elemente in absoluter Zählung** (von $-273^{\circ}$ an).

. bedeutet: nicht geschmolzen; s. h.: sehr hoch; s. n.: sehr niedrig; üb.: über; unter; h. a.: höher als; n. a.: niedriger als; ferner beim Phosphor r.: roth: f : farblos.

| | II | III | | IV | V | VI | VII | VIII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I 40 | | | | | | | | | | |
| i 3 | Be üb. 1270 | B s. h. | | C n. g. | N s. n. | O s. n. | F s. n. ? | | | |
| a 9 | Mg 1070 | Al 875 | | Si s. h. | P r. 528 f. 317 | S 388 | Cl 171 | | | |
| ĸ 5 | Ca h. a. Sr | Sc ? | | Ti n. g. | V n. g. | Cr üb. 2270 | Mn 2170 | Fe 1977 | Co 1773 | Ni 1870 |
| u 55 | Zn 691 | | Ga 303 | — | As üb. 773 | Se 490 | Br 266 | | | |
| b 1 | Sr h. a. Ba | Y ? | | Zr h. a. Si | Nb n. g. | Mo s. h. | — | Ru 2070 | Rh 2270 | Pt 1973 |
| g 41 | Cd 591 | | In 449 | Sn 503 | Sb 890 | Te 800 | J 387 | | | |
| s 19 | Ba 748 | La üb. 710 | Ce u. 1273 | — | — | — | — | — | — | — |
| - | — | — | | — | Ta n. g. | W s. h. | — | Os 2770 | Ir 2773 | Pt 2273 |
| u 45 | Hg 233 | | Tl 563 | Pb 597 | Bi 542 | — | — | | | |
| - | — | — | | Th ? | — | U s. h. | — | | | |

Von weiteren physikalischen Eigenschaften, die mehr oder weniger deutlich iodischen Charakters sind, seien erwähnt Krystallform (vgl. hierzu die S. 179 geführten isomorphen Reihen, die deutliche Beziehungen zu den Vertikal- umnen des periodischen Systems besitzen; ferner G. Linck, Zeitschr. physik. m. **19.** 193, 1896, Ortloff, ibid. 201), Dehnbarkeit, Wärmeausdehnung, itfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektricität, Bildungs- rme der Oxyde und Chloride, magnetische und diamagnetische genschaften, Refraktionsäquivalent der Elemente (vgl. über diese enschaften Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie, 1883, p. 144 ff.); ıer Volumänderung beim Schmelzen (M. Töpler, Wied. Ann. **53.** 343, 4), innere Reibung der Salze in wässeriger Lösung (Jul. Wagner, tschr. physik. Chem. **5.** 49, 1890), Farbe der Ionen (Carey Lea, Sill. . Journ. [3] **49.** 357, 1895), Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen edig, Zeitschr. physik. Chem. **13.** 289, 1894) u. s. w. Ueber die Beziehungen schen Lichtemission und Atomgewicht handelt der letzte Abschnitt dieses itels.

Die Versuche, quantitative Gesetze auf diesem Gebiete ausfindig zu machen, sind bisher so gut wie resultatlos geblieben. Aber es ist zu bedenken, dass der Vergleich der Eigenschaften bisher stets auf willkürlich gewählte Bedingungen des Drucks und der Temperatur sich bezog, und dass schon aus diesem Grunde exakte Gesetze nicht zu erwarten sind; und wenn die Fähigkeit der Elemente, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten, vielleicht viel allgemeiner sein sollte, als wir heute wissen, so läge eine weitere Willkür darin, dass wir die uns zufällig bekannten Modifikationen zum Vergleich heranziehen. So finden wir denn auch die deutlichsten Regelmässigkeiten bei den Atomvolumina der Elemente im festen Aggregatzustande, die sich, da das spezifische Gewicht fester Stoffe mit dem Druck, der Temperatur, ja selbst mit der Modifikation relativ wenig variirt, offenbar sicherlich unter annähernd vergleichbaren Bedingungen befinden.

**Bedeutung des periodischen Systems für die Atomgewichtstabelle.** Nachdem man in der Aufstellung des periodischen Systems zeitweise eine Entdeckung der grössten Bedeutung erblickt und weitgehende Betrachtungen über die Einheit der Materie daran knüpfen zu können geglaubt hatte, ist man in neuerer Zeit zu einer mehr nüchternen Auffassung der hier vorliegenden, zwar höchst beachtenswerthen, aber noch sehr verschleierten Gesetzmässigkeiten gelangt. Vielfach begegnet man gegenwärtig sogar einer offenbaren Unterschätzung, die allerdings dadurch leicht erklärlich wird, dass gerade dies Gebiet, welches offenbar ein besonders hohes Maass von naturwissenschaftlichem Takt bei seiner Bearbeitung verlangt, mit Vorliebe der Tummelplatz dilettantischer Spekulationen geworden und dadurch ziemlich stark in Misskredit gerathen ist. Um so mehr muss man es mit Freude begrüssen, dass eine besonnene und zielbewusste Forschung sich neuerdings dieses für die theoretische Chemie fundamentalen Gegenstandes anzunehmen beginnt.

Besonders wichtig ist das periodische System für die Feststellung der Atomgewichte. Denn wenn auch die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten im Einzelnen noch durchaus einer völlig überzeugenden, ausnahmslosen Gültigkeit entbehren, so stellen sie in ihrer Gesammtheit doch einen neuen gewichtigen Beweis für die glückliche Wahl der ihnen zu Grunde liegenden Atomgewichte dar und bilden bei der Erforschung neuer oder wenig bekannter Elemente einen wichtigen Fingerzeig. Einerseits kann man aus den Analogieen, welche ein wenig bekanntes Element zu anderen besser erforschten zeigt, häufig mit grosser Sicherheit den Platz, welchen dasselbe im natürlichen Systeme einnimmt, und somit sein Atomgewicht ermitteln. So schwankte man beim Beryllium längere Zeit, ob sein Atomgewicht $9{,}08 = 2 \times 4{,}54$ oder $13{,}62 = 3 \times 4{,}54$ zu setzen sei; nur der erstere Werth ordnete dies Element zwanglos in das periodische System ein und in der That wurde er, nachdem Nilson und Pettersson die Dampfdichte des Chlorberylliums bestimmt und so die Formel $BeCl_2$ höchst wahrscheinlich gemacht hatten, als der einzig mögliche anerkannt. Andrerseits fordern gewisse unzweifelhafte Lücken, von denen einige durch die nach Aufstellung des periodischen Systems erfolgte Entdeckung des Scandiums, Galliums und Germaniums bereits ganz im Sinne des

periodischen Gesetzes ausgefüllt sind, zum weiteren Suchen nach neuen Elementen auf; dass man das ungefähre chemische Verhalten noch zu entdeckender Elemente, sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften durch eine Art von Interpolation im Voraus bestimmen kann, wie es von Mendelejeff bei den soeben angeführten Elementen mit Glück geschehen ist, muss als ein zweiter praktischer Erfolg der Erkenntniss von Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Grundstoffe und ihren Eigenschaften angesehen werden.

Am Schlusse dieses Abschnitts sei noch kurz betont, dass ausser den angeführten Gründen noch weitere vorhanden sind, die zu Gunsten der gegenwärtig angenommenen Atomgewichte sprechen; so haben die vielen neuerdings ausgeführten Bestimmungen von Molekulargewichten gelöster Stoffe niemals zu Ergebnissen geführt, welche mit den obigen Atomgewichten in Widerspruch sich befinden; man hat ferner zwar häufig bei mehratomigen Gasen Dissociation in einfachere Moleküle oder in die Atome konstatiren können, niemals aber bei im Sinne der obigen Zahlen einatomigen Gasen u. s. w.

**Spektra der Elemente.** Am Schlusse dieses Kapitels drängt sich uns die Frage auf, auf welchem Wege man am meisten hoffen könnte, zu einem Einblick in die Natur und nähere Beschaffenheit der Atome zu gelangen, deren relative Gewichte zu bestimmen wir in diesem Kapitel eine Anzahl sicherer und verschiedenartiger Methoden kennen gelernt haben; von den physikalischen Eigenschaften dürften nun aber, soweit man die Sache zur Zeit übersehen kann, die Spektra der Elemente ganz hervorragende Berücksichtigung bei der Inangriffnahme des Problems verdienen.

Eine auch nur einigermassen eingehende Behandlung der spektralanalytischen Erscheinungen liegt natürlich weit ausserhalb des Rahmens unserer Aufgabe, die uns ja nur auf diejenigen Forschungen hinweist, welche allgemeinere Gesichtspunkte für die theoretische Behandlung der Chemie geliefert haben. So gross nun aber auch der praktische Nutzen gewesen ist, welchen die Spektralanalyse der Chemie, insbesondere durch ihre Hülfe bei der Entdeckung neuer Elemente, gebracht hat, so blieben die Hoffnungen doch bisher grossentheils unerfüllt, die der Theoretiker wohl darauf gesetzt hat. Aus diesem Grunde soll dieser Abschnitt nur eine knappe Uebersicht über die Emissionsspektra der Elemente liefern; auf die Absorptionsspektra organischer Verbindungen, dies zweite wichtige Gebiet der Spektralerscheinungen, werden wir im vierten Kapitel dieses Buches zu sprechen kommen.

Abgesehen von den sogenannten Luminescenzerscheinungen, worunter man nach dem Vorschlage von E. Wiedemann[1]) die Fähigkeit gewisser Körper versteht, in Folge äusserer Umstände, wie Belichtung (Photoluminescenz), elektrischer Entladung (Elektroluminescenz der Gase), chemischer Prozesse (Chemiluminescenz), Krystal-

[1]) Wied. Ann. **34.** 449 (1888).

lisiren (Krystalloluminescenz), schwachem Erwärmen (Thermoluminescenz), schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden, verdankt die normale, d. h. die durch die Wärmebewegung der Moleküle erzeugte Lichtentwicklung, mit der wir uns im Folgenden ausschliesslich beschäftigen werden, ihre Entstehung der hohen Temperatur des das Licht entsendenden Stoffes. Nach dem Draper'schen Gesetze beginnen alle festen und flüssigen Körper (in hinreichend dicken Schichten) mit zunehmender Temperatur Licht von immer kürzerer Wellenlänge auszustrahlen, und zwar werden sie alle bei etwa 525° dunkelrothglühend, dann hellrothglühend und schliesslich weissglühend; betrachtet man das allmähliche Erglühen mit einem Spektroskop, so erscheint zuerst das rothe Ende des Spektrums, um sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nach dem violetten Ende hin auszudehnen. Alle festen und flüssigen Körper liefern also ein kontinuirliches Spektrum: einzelne seltene Erden jedoch weisen, in hinreichend dünnen Schichten erhitzt, ein von einzelnen hellen Linien durchzogenes kontinuirliches Spektrum auf.

Charakteristisch verschieden verhalten sich die glühenden Gase, welche nur oder wenigstens vorwiegend Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen aussenden und daher ein aus einzelnen getrennten Lichtbändern gebildetes Spektrum liefern, welches man je nach Anzahl und Breite der einzelnen Lichtbänder als Bandenspektrum oder als einfaches Linienspektrum bezeichnet. Auf der Thatsache, dass unter gegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur jedem Gase ein ganz bestimmtes und in hohem Maasse charakteristisches Emissionsspektrum zukommt, beruht die Emissionsspektralanalyse[1]), deren Einführung in die Wissenschaft (1860) das unsterbliche Verdienst von Bunsen und Kirchhoff ist, und deren erste Frucht die Entdeckung einer Anzahl neuer Elemente war. Zur spektralanalytischen Untersuchung ist es demgemäss erforderlich, die betreffende Substanz in den Zustand eines glühenden Gases zu bringen; bei leicht flüchtigen Stoffen, wie den Salzen der Alkalien, genügt die Flamme eines Bunsenbrenners; bei schwerer flüchtigen bedient man sich je nach Umständen des Knallgasgebläses, des elektrischen Funkens oder des elektrischen Kohlenbogens. Auf der auswählenden Emission der glühenden Gase beruht bekanntlich die bei so vielen optischen Versuchen erforderliche Erzeugung monochromatischen Lichtes. Uebrigens sei betont, dass scharfe Linienspektra den Gasen nur bei grosser Verdünnung eigenthümlich zu sein scheinen; mit zunehmendem Druck verbreitern sich die Linien, ja es können dann Gase sogenannte kontinuirliche Spektra geben; nach Frankland (1868) ist z. B. das Spektrum von Wasserstoffgas, welches bei einem Druck von 20 Atmosphären in Sauerstoff verbrennt, ein kontinuirliches.

[1]) Vgl. über Spektralanalyse besonders die vortreffliche Uebersicht von Kayser im Handbuch der Physik von Winkelmann, Breslau 1894, Bd. II S. 390—450. Von neueren Werken sei ferner auf die eingehende Litteraturzusammenstellung in Landauer, Spektralanalyse, Braunschweig 1896, hingewiesen.

Dass jede Molekülgattung, ob isolirtes Atom oder chemische Verbindung, ihr eigenthümliches Spektrum besitzt, kann nicht bezweifelt, aber die Frage, welcher Molekülgattung ein beobachtetes Spektrum entspricht, nur selten mit Sicherheit beantwortet werden. Die Schwierigkeiten, auf welche man hier stösst, bestehen hauptsächlich darin, dass über den Molekularzustand eines glühenden Gases Sicheres schwer zu ermitteln ist, dass derselbe bei hohen Temperaturen, wo die Reaktionsfähigkeit der Stoffe wahrscheinlich eine sehr gesteigerte, sicherlich aber eine total veränderte ist, häufig ein sehr komplizirter sein wird, und dass wir demgemäss bei Vergasung einer Verbindung oder selbst eines Elementes höchstwahrscheinlich ein Spektrum beobachten, welches aus der Uebereinanderlagerung von zu verschiedenen Molekülgattungen gehörigen sich zusammensetzt. Besonders dürften die Dissociationserscheinungen, die nach allem, was wir darüber wissen, bei hoher Temperatur viel häufiger sind, als unter gewöhnlichen Umständen, eine wichtige Rolle spielen; in vielen Fällen werden gewiss durch Reaktion der verflüchtigten Substanz mit den Flammengasen oder der atmosphärischen Luft neue Molekülgattungen in vielleicht nur äusserst geringer Menge, aber in bei der ganz enormen Empfindlichkeit des Spektroskops gerade für Linienspektra hinreichendem Maasse entstehen, um deutlich erkennbare Linien zu liefern. — Die Vermuthung ist geäussert worden, dass einzelne Atome Linienspektra, Atomkomplexe aber Bandenspektra liefern.

**Gesetzmässigkeiten in der Vertheilung der Spektrallinien der Elemente.** Da es kaum einem Zweifel unterliegen kann, dass das Emissionsspektrum auf das innigste mit der Konfiguration und dem Schwingungszustande der Moleküle und Atome einer leuchtenden Substanz zusammenhängt, so darf man von einem Einblick in die Gesetze, nach welchen einerseits bei einem gleichen Stoffe die Linien im Spektrum sich vertheilen, und andrerseits diese Vertheilung von Stoff zu Stoff variirt, vielleicht am ehesten weiteren Aufschluss über die Fragen nach der Beschaffenheit und dem Bewegungszustande der Atome erhoffen. Wenn man nun auch zur Zeit von einer tieferen Erkenntniss der hier vorhandenen Gesetzmässigkeiten weit entfernt ist, so liegen doch bereits höchst beachtenswerthe Anfänge vor, die zur weiteren Verfolgung des Zieles anspornen.

Den grössten Erfolg hat man bisher bei der Berechnung der Linien des sogenannten ersten Wasserstoffspektrums erzielt, das man z. B. mittels einer Geissler'schen Röhre erhält, in welcher der Druck nicht zu gering sein darf. Die ganz einzig dastehende Einfachheit im Bau dieses Spektrums scheint diesem Elemente eine Ausnahmestellung zu geben, die ja auch im periodischen System oben deutlich zum Ausdruck kam. Wie nämlich Balmer[1]) entdeckte, kann man die Wellenlängen $\lambda$ jener Linien nach der einfachen Formel

[1]) Wied. Ann. **25.** 18 (1885).

$$\lambda^{-1} = A\,(1 - 4\,m^{-2}) \text{ oder } \lambda = \frac{1}{A} \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$$

mit sehr grosser Genauigkeit berechnen. $\lambda^{-1}$ bedeutet die Schwingungszahl, für $m$ sind successive die ganzen Zahlen 3, 4, 5 u. s. w. einzuführen. Setzt man in dieser Formel den Werth der Konstanten $\frac{1}{A} = 3647{,}20$, so berechnet man für die danebenstehenden Werthe von $m$ die folgenden Wellenlängen:

Wasserstoffspektrum.

| Linie | $m$ | berechnet | beobachtet | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| $H\alpha$ | 3 | 6564,96 | 6564,97 | 0,0 |
| $H\beta$ | 4 | 4862,93 | 4862,93 | 0,0 |
| $H\gamma$ | 5 | 4341,90 | 4342,00 | + 0,1 |
| $H\delta$ | 6 | 4103,10 | 4103,11 | 0,0 |
| $H\varepsilon$ | 7 | 3971,40 | 3971,40 | 0,0 |
| $H\zeta$ | 8 | 3890,30 | 3890,30 | 0,0 |
| $H\eta$ | 9 | 3836,70 | 3836,80 | + 0,1 |
| $H\vartheta$ | 10 | 3799,20 | 3799,20 | 0,0 |
| $H\iota$ | 11 | 3771,90 | 3771,90 | 0,0 |
| $H\varkappa$ | 12 | 3751,40 | 3751,30 | − 0,1 |
| $H\lambda$ | 13 | 3735,60 | 3735,30 | − 0,3 |
| $H\mu$ | 14 | 3723,20 | 3722,80 | − 0,4 |
| $H\nu$ | 15 | 3713,20 | 3712,90 | − 0,3 |

Die unter „beobachtet" verzeichneten Wellenlängen sind (in zehnmillionstel Millimeter ausgedrückt) neueren Messungen von Ames[1]) entnommen; der Anschluss der nach Balmer's Formel berechneten Wellenlängen an die Beobachtung ist ausgezeichnet.

Mit dem sogenannten „zweiten Wasserstoffspektrum", welches aus zahlreichen feinen Linien besteht, hat obige Formel keinen Zusammenhang; es liegt die Vermuthung nahe, dass die beiden Linienspektren zu verschiedenen Molekularzuständen des Wasserstoffs gehören. Möglicherweise erschwert der Umstand, dass auch die Spektren anderer Elemente durch Uebereinanderlagerung mehrerer zu verschiedenen Molekularzuständen gehörigen entstanden sind, und dass ihre Trennung nicht wie beim Wasserstoff, wo man das erste Spektrum gesondert erhalten kann, von selbst sich ergiebt, die Entdeckung weiterer derartiger Gesetzmässigkeiten.

Was die Beziehungen zwischen den Spektren verschiedenartiger Elemente anlangt, so wies Lecoq de Boisbaudran (1869) darauf hin, dass die Spektra der Alkalimetalle sich um so mehr nach dem rothen Ende des Spektrums verschieben, je grösser ihr Atom-

[1]) Phil. Mag. (5) **30.** (1890); vgl. auch Cornu, Journ. de phys. [2] **5.** 341 (1886).

gewicht ist. Neuerdings sind von Kayser und Runge[1]) die Spektra einer Anzahl Metalle, die im galvanischen Kohlenbogen verdampft wurden, mittels Rowland'scher Konkavgitter photographisch fixirt und die Wellenlängen ihrer Linien bis auf circa ein hundertmillionstel Millimeter genau festgestellt. Dabei zeigte sich, dass sich die Linien mittels der Formel

$$\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4}$$

ziemlich gut berechnen lassen; die Formel ist eine Verallgemeinerung der Balmer'schen, doch giebt sie, trotzdem sie zwei Konstante mehr enthält, die an Metallen angestellten Beobachtungen nicht entfernt mit der gleichen Vorzüglichkeit wieder, wie es beim Wasserstoff der Fall war. Ausserdem war es nicht möglich, durch eine derartige Formel das Spektrum eines Metalls wiederzugeben, sondern es musste eine Zerlegung in eine Anzahl Serien erfolgen, für die dann einzeln die Werthe der Konstanten $A$, $B$, $C$ zu berechnen waren. Ferner ergab sich, dass bei den Elementen der ersten Mendelejeff'schen Gruppe die Serien (jedes Element hat deren mehrere) nicht aus Linien, sondern aus Linienpaaren bestehen. Kayser und Runge unterscheiden diese Serien als: 1. Hauptserie. Ihre Paare sind die stärksten Linien des Spektrums und leicht umkehrbar, d. h. bei genügender Dichte des Dampfes erscheinen sie dunkel. Mit zunehmendem $m$ nimmt ihre Schwingungsdifferenz ab. — 2. Erste Nebenserie. Starke, sehr unscharfe Linienpaare mit unter einander gleicher Schwingungsdifferenz. — 3. Zweite Nebenserie. Schwächere, aber schärfere Linienpaare mit unter einander gleicher Schwingungsdifferenz (derselben wie bei 2). Dieselbe Schwingungsdifferenz besitzt auch das erste existirende Paar der Hauptserie, so dass diese Differenz die wichtigste spektroskopische Konstante des betreffenden Elementes ist, die, wie wir gleich sehen werden, mit seinem Atomgewichte in Beziehung zu stehen scheint. Die Hauptserie wurde nur bei den Alkalimetallen gefunden, alle anderen Elemente scheinen nur Nebenserien zu besitzen. Im Spektrum des Baryums wurden keine Serien gefunden, das des Lithiums besteht nur aus einfachen Linien.

Die Elemente, welche zur gleichen Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 185) gehören, besitzen eine offenbare Analogie im Bau ihrer Spektra, wenigstens ist dies für die ersten beiden Gruppen und einen Theil der dritten festgestellt; für die folgenden ist noch nichts bekannt. Scheidet man jede dieser drei Gruppen in die beiden Abtheilungen chemisch besonders nahestehender Elemente, so haben wir: I. Li, Na, K, Rb, Cs; II. Cu, Ag; III. Mg, Ca, Sr; IV. Zn, Cd, Hg;

---

[1]) Wied. Ann. **41.** 302 (1890), **43.** 385 (1891); ausführlicher in den Abh. der Berl. Akad. von 1890, 1891 u. 1892; eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet man in dem S. 194 citirten Abschnitt in Winkelmann's Handbuch der Physik. — Erwähnt sei noch, dass Rydberg unabhängig von Kayser und Runge ähnliche Anschauungen ermittelte, vgl. Svenska Akad. Handl. **23.** (1889 bis 1891); Wied. Ann. **50.** 629 (1893); Astrophysical Journ. **6.** 233 (1897).

V. Al, In, Tl, und innerhalb dieser Gruppen ist, wie besonders aus untenstehender Tabelle ersichtlich, die Analogie besonders gross. Innerhalb jeder dieser Abtheilungen verschiebt sich das Spektrum mit wachsendem Atomgewichte nach Roth, von einer Abtheilung zur folgenden indessen stark nach der Seite der kürzeren Wellen. Die obwaltenden Regelmässigkeiten erkennt man am besten aus der Betrachtung der Zahlenwerthe folgender Tabelle, welche die (mit $10^8$ multiplizirten) Zahlenwerthe der Konstanten $A$, $B$ und $C$ enthält.

| | Erste Nebenserie | | | Zweite Nebenserie | | | $\nu$ | $\frac{\nu}{a^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A$ | $B$ | $C$ | $A$ | $B$ | $C$ | | |
| Li | 28 587 | 109 625 | 1 847 | 28 667 | 122 391 | 231 700 | — | — |
| Na | 24 475 | 110 065 | 4 148 | 24 549 | 120 726 | 197 891 | 17 | 325 |
| K | 21 991 | 114 450 | 111 146 | 22 021 | 119 393 | 62 506 | 57 | 381 |
| Rb | 20 939 | 121 193 | 134 616 | — | — | — | 234 | 322 |
| Cs | 19 743 | 122 869 | 305 824 | — | — | — | 545 | 309 |
| Cu | 31 592 | 131 150 | 1 085 060 | 31 592 | 124 809 | 440 582 | 249 | 622 |
| Ag | 30 712 | 130 621 | 1 093 823 | 30 696 | 123 788 | 394 303 | 921 | 794 |
| Mg | 39 796 | 130 398 | 1 432 090 | 39 837 | 125 471 | 518 781 | 41 | 713 |
| Ca | 33 919 | 123 547 | 961 696 | 34 041 | 120 398 | 346 067 | 102 | 638 |
| Sr | 31 031 | 122 328 | 837 473 | — | — | — | 394 | 517 |
| Zn | 42 945 | 131 641 | 1 236 125 | 42 955 | 126 919 | 532 850 | 386 | 918 |
| Cd | 40 755 | 128 635 | 1 289 619 | 40 797 | 126 146 | 555 137 | 1159 | 929 |
| Hg | 40 159 | 127 484 | 1 252 695 | 40 218 | 126 361 | 613 268 | 4633 | 1161 |
| Al | 48 308 | 156 662 | 2 505 331 | 48 245 | 127 527 | 687 819 | 112 | 1534 |
| In | 44 515 | 139 308 | 1 311 032 | 44 535 | 126 766 | 643 584 | 2213 | 1721 |
| Tl | 41 542 | 132 293 | 1 265 223 | 41 506 | 122 617 | 790 683 | 7795 | 1879 |

$B$ ist, wie man sieht, von Element zu Element wenig verschieden; $A$ nimmt in jeder Reihe mit wachsendem Atomgewichte ab, was die oben erwähnte Verschiebung des Spektrums nach Roth charakterisirt.

Die oben besprochene gleiche Schwingungsdifferenz aller Paare resp. diejenige der beiden ersten Linien der Triplets der beiden Nebenserien $\nu$ befindet sich in der vorletzten Kolumne, und in der letzten Kolumne ist dieser Werth angeführt, dividirt durch das Quadrat des Atomgewichts $a$. Innerhalb jeder der fünf Abtheilungen ist derselbe annähernd konstant, d. h. die Weite der Paare und Triplets, gemessen durch die Schwingungsdifferenz, ist innerhalb jeder Abtheilung angenähert dem Quadrate des Atomgewichts proportional.

Auch bei den Bandenspektren der Metalloide sind gewisse, den obigen zum Theil verwandte Regelmässigkeiten aufgefunden wor-

den. Wie nämlich Deslandres[1]) fand, lässt sich (annähernd) die Vertheilung der Banden durch die Formel

$$\lambda^{-1} = A + Bm^2$$

ausdrücken, worin $m$ wiederum die Ordnungszahl, $A$ und $B$ Konstante bedeuten, die für die betreffende Serie des Elementes charakteristisch sind. $\lambda$ bedeutet die Wellenlänge einer bestimmten, charakteristischen Linie der Bande, die als ihr Repräsentant zu gelten hat. Auch für die Vertheilung der Linien innerhalb der einzelnen Banden bewährt sich (annähernd) das gleiche Gesetz

$$\lambda^{-1} = a + bm^2,$$

worin $a$ und $b$ wiederum Konstante sind. Setzt man $m = o$, so erhält man die Grundschwingung der Bande, die von Deslandres als die oben erwähnte, zur Charakterisirung der Bande geeignete Linie gewählt wird. Das letztere Gesetz bedingt es, dass die einzelnen, zur gleichen Serie gehörigen Banden eines Elementes deutliche Aehnlichkeit bezüglich der Zahl ihrer Maxima und Minima der Helligkeit, sowie der Abstände und Anordnung letzterer aufweisen, während das erstere für die Anordnung der Banden eine ähnliche Regelmässigkeit fordert, wie wir sie bei den Linienspektren der Metalle antrafen.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, gilt also ganz allgemein der Satz: je weiter man sich dem violetten (brechbareren) Ende des Spektrums nähert, um so dichter drängen sich die Linien an einander, und im Ultraviolett ist der Linienreichthum fast regelmässig am grössten.

## II. Kapitel.

## Die kinetische Theorie der Moleküle.

**Allgemeines.** Nachdem wir im vorangehenden Kapitel uns mit den Eigenschaften der Atome beschäftigt haben, die wir als die Bausteine ansehen, durch deren Zusammenfügung das Molekül entsteht, wollen wir in diesem und den nachfolgenden Kapiteln uns eine Vorstellung von den Gebäuden zu verschaffen suchen, die aus jenen Bausteinen sich bilden. Wir wollen uns nicht verhehlen, dass wir damit aufhören, in engster Beziehung zur Erfahrung zu bleiben; gewiss wäre es angängig, auch ohne derartige Spekulationen unter der sicheren Führung der Thermodynamik ein Lehrgebäude der theoretischen Chemie zu errichten, allein dann würde uns manche wichtige Erkenntniss verborgen bleiben. „Gewiss ist es ein Vorzug, dass die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie, gerade weil sie auf keiner der Hypothesen über die Zusammensetzung der Körper beruhen, unumstössliche Wahr-

[1]) Compt. rend. **104.** 972 (1887), **106.** 842 (1888), **110.** 748 (1890), **112.** 661 (1891); Ann. chim. phys. (6) **14.** 5 (1888); Journ. de phys. (2) **10.** 276 (1890).

heiten enthalten. Sollte man sich jedoch dadurch von einer eingehenderen Untersuchung nach dem Wesen der Körper abhalten lassen können, aus Scheu den Kreis der unumstösslichen Wahrheiten verlassen zu müssen, so würde man sich muthwillig einen Weg zu neuen Wahrheiten verschliessen." [1])

Zwei unter sich sehr verschiedene Wege führten zu bestimmten Vorstellungen über die Welt der Moleküle. Einerseits suchte man aus rein mechanischen Prinzipien manche Eigenschaften der Moleküle und dadurch gleichzeitig auch die der aus ihnen gebildeten Substanz abzuleiten. Es war dies Verfahren ursprünglich rein deduktiver Natur; aber beim weiteren Ausbau dieser Methode, als es galt, die Eigenschaften des Stoffes mit denen der Moleküle in immer engeren Zusammenhang zu bringen, musste man auch hier, wie überall in der Naturwissenschaft, induktiv zu Werke gehen. Den grössten Erfolg dieser Forschungsmethode haben wir wohl darin zu erblicken, dass sie uns das Wesen der Wärme durch einfache mechanische Vorstellungen verständlich macht.

Andrerseits führte die Beschäftigung mit den zahllosen Kohlenstoffverbindungen zu eingehenden Betrachtungen über die Anordnung der Atome im Moleküle; bald gewannen allmählich die anfangs unbestimmten Vermuthungen greifbare Gestalt und unterstützten die Arbeit des Experimentators so wirkungsvoll, dass jede Furcht, man ergehe sich in allzu kühnen Hypothesen, angesichts der unleugbaren Erfolge, zu denen sie führten, gegenstandslos werden musste; so entstand die Strukturchemie und ihre konsequente Fortsetzung, die Stereochemie.

Es wandelte den ersten Weg der Physiker, den zweiten der Chemiker; da sich lange Zeit der eine um den andern sehr wenig kümmerte, war der gegenseitige Nutzen ihrer Bemühungen ein fast verschwindender, und selbst heute fehlt es noch an der Brücke, die den Uebergang bildet von den mechanischen Vorstellungen des einen zu dem Valenzbegriff des zweiten.

Wir werden uns in diesem Kapitel mit der mehr physikalischen Seite der Molekulartheorie beschäftigen, wobei jedoch angesichts des knappen Raumes nur das für unsere Zwecke Wichtigste zur Sprache gelangen soll. Historisch sei hier noch bemerkt, dass bereits 1740 Daniel Bernoulli im Wesen die heute allgemein angenommene kinetische Vorstellung über die Beschaffenheit der Gase sich gebildet hatte, dass aber erst 1845 J. J. Waterston der Londoner Royal Society eine Abhandlung vorlegte, die eine sehr glückliche und erfolgreiche Ausbildung der kinetischen Gastheorie enthielt. Leider blieb die Abhandlung damals ungedruckt und erst in neuester Zeit veranlasste Lord Rayleigh, der sie im Archive auffand, ihre Veröffentlichung[2]). So

---

[1]) van der Waals, Kontinuität des gasf. u. flüss. Zustandes, S. 119. Leipzig 1881.

[2]) Phil. Trans. **183.** 1 (1892).

kam es denn, dass 1856 Kroenig und 1857 Clausius im wesentlichen die gleichen Ansichten unabhängig entwickelten. Nachdem so die Grundgedanken klar erfasst waren, betheiligten sich Clausius, Maxwell, Boltzmann, O. E. Meyer, van der Waals u. A. erfolgreich am weiteren Ausbau der Theorie.

Wegen Litteratur vergleiche O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877 (im Neuerscheinen begriffen), in welchem Werk auf leicht verständliche Darstellung und Prüfung an der Erfahrung Gewicht gelegt wird; ferner in erster Linie Boltzmann, Gastheorie I, Leipzig 1895, woselbst der Schwerpunkt auf exaktester Durcharbeitung und Begründung der Fundamentalhypothesen ruht; ferner das leider unvollständig gebliebene vortreffliche Werk von Clausius, Mechanische Wärmetheorie III, Braunschweig 1889—1891.

**Kinetische Theorie der Gase.** Diese Theorie, welche den ersten erfolgreichen Versuch darstellt, um aus durch Einfachheit und Anschaulichkeit ausgezeichneten Voraussetzungen über das Wesen der Moleküle eine Anzahl stofflicher Eigenschaften der Materie zu erklären, geht von den Annahmen aus, dass die Moleküle eines Gases eine zwar ausserordentlich kleine, aber immerhin eine gewisse endliche Ausdehnung besitzen, so dass der von den Molekülen selber (oder ihrer Wirkungssphäre) eingenommene Raum klein gegen das vom Gase als Ganzem erfüllte Volumen ist. Die Moleküle befinden sich demgemäss in einem im Vergleich zu ihrer Ausdehnung sehr grossen Abstand von einander und üben daher im allgemeinen auf einander keine merklichen Kräfte aus; nur wenn sie einander sehr nahe kommen, treten abstossende Kräfte auf, welche alsbald zu einer gegenseitigen Entfernung führen, oder, mit anderen Worten, die Moleküle verhalten sich beim Zusammenstoss wie absolut elastische Körper.

Betrachten wir die Bahn eines beliebig herausgegriffenen Moleküls; dasselbe wird sich, weil es nicht dem Einflusse irgend welcher Kräfte unterworfen ist, mit einer gewissen, gleichförmigen Geschwindigkeit bewegen, bis es mit einem anderen Moleküle kollidirt. Bei dem Abprall von diesem wird es im allgemeinen mit einer an Richtung und Grösse veränderten gleichförmigen Geschwindigkeit davonfliegen, bis wieder ein Zusammenstoss erfolgt u. s. f. Die Bahn des betrachteten Moleküls wird also eine zickzackförmige sein, deren einzelne geradlinige Bestandtheile mit wechselnden, d. h. um einen gewissen Mittelwerth schwankenden Geschwindigkeiten durchlaufen werden. Ebenso wird die Ausdehnung dieser frei, d. h. ohne Zusammenstoss mit einem anderen Molekül, durchlaufenen Strecken, der sogenannten „freien Weglängen", einem fortwährenden Wechsel unterliegen, jedoch unter konstant erhaltenen äusseren Umständen ebenfalls um einen gewissen Mittelwerth, „die mittlere freie Weglänge", schwanken.

Die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines einzelnen Moleküls beträgt $\frac{m}{2} u^2$, wenn wir mit $m$ seine Masse und mit $u^2$ sein mittleres Geschwindigkeitsquadrat bezeichnen;

ausser der Energie der fortschreitenden Bewegung aber wird das Molekül noch eine gewisse innere Energie besitzen, welche durch die lebendige Kraft der Rotationsbewegung des Moleküls sowie durch diejenige der Schwingungen gegeben ist, welche die das Molekül bildenden Atome in ihm vollführen. Auch von der inneren Energie eines Moleküls haben wir anzunehmen, dass sie keinen konstanten Betrag besitzt, sondern im Laufe der Zeit um einen gewissen Mittelwerth variirt.

Der Druck, unter welchem ein abgeschlossenes Gasvolum steht und welchen dieses umgekehrt auf die Wände des einschliessenden Gefässes ausübt, lässt sich aus den Grundannahmen ohne weiteres verstehen und berechnen. Er wird hervorgebracht durch die Stösse der an die Gefässwand anprallenden und von ihr zurückgeworfenen Gasmoleküle, und es ist sofort evident, dass er unter sonst gleichen Umständen der Zahl dieser Stösse, letztere aber wiederum der Menge der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle oder der Dichte des Gases proportional sein wird. Dies besagt aber nichts anderes, als dass der von einer eingeschlossenen Gasmasse ausgeübte Druck dem von ihr eingenommenen Raume umgekehrt proportional sein muss, womit das Boyle-Mariotte'sche Gesetz (S. 41) erklärt ist.

Zur quantitativen Berechnung des Druckes denken wir uns in einem Würfel, dessen Inhalt der Volumeinheit und dessen Seitenflächen demgemäss je der Flächeneinheit gleich sind, eine beliebige Menge eines einheitlichen Gases eingeschlossen. Die Masse eines einzelnen Moleküls sei $m$, ihre Anzahl $N$; dann bedeutet

$$mN = \rho$$

die Dichtigkeit des Gases.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle $u^2$ wird, wie sofort zu übersehen, für den ausgeübten Druck massgebend sein; denn von ihm hängt sowohl die Wucht wie auch die Häufigkeit des Anpralls der Gasmoleküle ab. Ein Molekül, welches senkrecht gegen eine der Würfelflächen anstösst, wird von dieser mit der gleichen, aber der Richtung nach entgegengesetzten Geschwindigkeit reflektirt und erhält somit die entgegengesetzte Bewegungsgrösse; letztere erfährt also seitens der Wand die Aenderung

$$2mu.$$

Bezeichnet nun $\nu$ die Anzahl Moleküle, welche in der Zeiteinheit an eine Würfelfläche anprallen, so berechnet sich der auf die Flächeneinheit ausgeübte Druck zu

$$p = 2mu\nu.$$

Um $\nu$ zu finden, denken wir uns die unregelmässige Bewegung der Moleküle einen Augenblick geordnet; sie mögen während desselben alle die gleiche Richtung besitzen und zwar senkrecht zu einer der Seitenflächen unseres Würfels sich mit der mittleren Geschwindigkeit $u$ bewegen; dann berechnet sich während dieses Augenblicks die Zahl der Moleküle, welche bei konstant erhaltenen äusseren Umständen an die Wand anprallen würde, einfach zu

$$Nu$$

und man übersieht, dass während desselben die betreffende Seitenfläche allein den vom Gase ausgeübten Gesammtdruck zu ertragen hat. Dieser Gesammtdruck vertheilt sich nun aber bei der thatsächlich stattfindenden Bewegung auf alle sechs Seitenflächen[1]; es wird also in Wirklichkeit $\nu$ nur

$$\nu = \frac{Nu}{6}$$

und der gesuchte Druck somit

$$p = \frac{1}{3} N m u^2 = \frac{1}{3} \rho u^2$$

betragen.

Aus dieser Gleichung lässt sich die Geschwindigkeit der Molekeln $u$ für jede Gasart berechnen. Betrachten wir z. B. bei $0^0$ eine unter Atmosphärendruck in einem Kubikcentimeter abgeschlossene Wasserstoffmenge, so beträgt das Gewicht derselben 0,00008988 g und der auf ein Quadratcentimeter von ihr ausgeübte Druck 1033,3 g-Gewichte, oder $1033{,}3 \times 980{,}6$ absolute Einheiten ($980{,}6$ = Erdbeschleunigung).

Wir finden $u_0$ also

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \times 1033{,}3 \times 980{,}6}{0{,}00008988}} = 183\,900 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}.$$

Die Wasserstoffmoleküle bewegen sich hiernach mit Geschwindigkeiten, die um den ganz enormen Mittelwerth von 1,84 km pro Sekunde schwanken; für andere Gase finden wir, weil nach Avogadro's Regel $\rho$ dem Molekulargewichte $M$ proportional ist

$$u_0 = 183\,900 \sqrt{\frac{2{,}016}{M}} \frac{\text{cm}}{\text{sec.}} = \frac{261\,100}{\sqrt{M}}.$$

Vom Drucke ist $u$ unabhängig; mit der Temperatur nimmt $u$ zu und zwar ist, da $p$ der absoluten Temperatur proportional ist, auch $\frac{m}{2} u^2$, d. h. die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, der absoluten Temperatur proportional, und umgekehrt ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle eines Gases ein Maass der Temperatur.

Diese Auffassung (Definition) der Temperatur hat zu einer ganz neuen Vorstellung über das Wesen der Wärme überhaupt geführt. Der Wärmeinhalt eines Körpers, gleichgültig in welchem Aggregatzustande er sich befindet, wird im Sinne der kinetischen Anschauungen durch die Gesammtsumme der kinetischen Energie seiner Moleküle repräsentirt; die kinetische Energie setzt sich zusammen aus der fortschreitenden Energie der Moleküle (oder richtiger ihres Schwer-

[1] Diese Schlussweise bedarf strenggenommen einer näheren Begründung; vgl. darüber das S. 201 citirte Werk von Boltzmann.

[illegible] und ihrer **inneren Energie**, welche aus der lebendigen [illegible] Rotationsbewegungen des gesammten Moleküls sowie [illegible] aus derjenigen der Schwingungen besteht, die die Atome [illegible] ausführen. Wahrscheinlich ist nicht nur bei [illegible] bei allen Körpern der erstere Theil der absoluten Tem- [illegible] proportional. Beim absoluten Nullpunkt (— 273 °) würde hier- [illegible] jede Bewegung der Moleküle aufhören, die Materie verfiele hier [illegible] Wärmetode.

Die ungeordnete Bewegung der Moleküle, welche den Wärme- [illegible] Stoffes ausmacht, ist also prinzipiell nicht verschieden von [illegible] Bewegung eines Körpers, z. B. einer Bewegung, bei [illegible] alle Moleküle desselben in gleicher Richtung und mit gleicher [illegible] im Raum sich verschieben, und der Körper somit als [illegible] bewegt. Allein vom rein praktischen Standpunkte aus, [illegible] wenn die Aufgabe an den Experimentator herantritt, die [illegible] Energie von in geordneter oder in ungeordneter Bewegung [illegible] Materie zur Arbeitsleistung zu verwenden, finden wir einen [illegible] Unterschied. Denken wir uns einem beliebigen [illegible] Formen kinetische Energie zugeführt, zunächst in [illegible] Bewegung, wodurch derselbe als Ganzes eine be- [illegible] fortschreitende oder Rotationsgeschwindigkeit erhält, zweitens [illegible] ungeordneter Bewegung (Wärme), wodurch die einzelnen [illegible] des Körpers nach Grösse und Richtung wechselnde, fort- [illegible] und Rotationsgeschwindigkeit erlangen oder, mit anderen [illegible] Temperatur um einen bestimmten, von seiner spezifischen [illegible] Betrag gesteigert wird. Es bietet keine Schwierig- [illegible] Betrag an Energie dem Körper zu nehmen und zu [illegible] Arbeitsleistung oder zur Erwärmung eines anderen [illegible] selbst zu verwenden; allein es ist für die gegen- [illegible] Experimentirkunst eine unlösbare Aufgabe, die [illegible] der ungeordneten Bewegung zu beliebiger Arbeits- [illegible] sie etwa vollständig in Energie fortschreitender [illegible] anderen Körpers zu verwandeln. Wohl wäre die [illegible] für ein Wesen, welches den Molekülen einzeln [illegible] Bewegungsenergie entziehen könnte, wie wir [illegible] Operationen hinreichend grossen Körper, nicht [illegible] Sinnen nicht wahrnehmbaren Moleküle im [illegible] wir wieder durch Abkühlen mittels geeigneter [illegible] ursprünglichen Körper die zugeführte Wärme, so [illegible] wenigstens theilweise dieselbe in Energie der [illegible] Bewegung umzusetzen. Wir gelangen also auf diesem [illegible] kinetischen Betrachtungsweise zu einer anschau- [illegible] über die gegenseitige Verwandelbarkeit von Wärme [illegible] und wie der erste Hauptsatz der mechanischen [illegible] die Unzerstörbarkeit der Energie und Aequi- [illegible] und Arbeit, unmittelbar aus der durch die kinetische [illegible] gegebenen Auffassung der Wärme als kinetischer

Energie sich ergiebt, so führt uns der wesentliche Unterschied, welcher (nach dem gegenwärtigen Stande der Experimentirkunst wenigstens) bei der Verwerthung kinetischer Energie geordneter (makroskopischer) und ungeordneter (molekularer) Bewegung zu machen ist, auf den Satz von der beschränkten Umwandlungsfähigkeit von Wärme in äussere Arbeit — den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie [1]).

**Regel von Avogadro.** Vergleichen wir zwei verschiedene Gase bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, und bezeichnen wir mit $N_1$, $m_1$ und $u_1$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, ihre Masse und ihre mittlere Geschwindigkeit beim ersten, und mit $N_2$, $m_2$ und $u_2$ die entsprechenden Grössen beim zweiten Gase, so muss der gemeinschaftliche Druck $p$ in beiden Gasen nach der S. 203 abgeleiteten Formel

$$p = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

betragen. Nun lehrt die Erfahrung, dass beim Vermischen zweier Gase von gleichem Druck und von gleicher Temperatur weder Druck- noch Temperaturänderungen stattfinden; es wird also die Summe der lebendigen Kräfte beider Molekülgattungen bei der Vermischung nicht geändert. Nun könnte man noch die an sich schon höchst unwahrscheinliche Annahme machen, dass bei der Vermischung die eine Molekülgattung ebensoviel an lebendiger Kraft zunimmt, wieviel die andere verliert; aber auch diese Annahme wird durch die Erfahrung widerlegt, dass in einem Gemische jedes Gas (z. B. auf eine halbdurchlässige Wand) so drückt, als ob es allein vorhanden wäre, was natürlich nicht möglich wäre, wenn durch Zusatz eines anderen Gases die lebendige Kraft seiner Moleküle geändert worden wäre. Es muss also auch nach der Vermischung die mittlere lebendige Kraft beider Molekülgattungen $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$ bezw. $\frac{1}{2} m_2 u_2^2$ betragen. Da nun ferner die beiden Gase sich im Wärmegleichgewicht befinden, so müssen die mittleren lebendigen Kräfte beider Molekülgattungen einander gleich sein, weil nur in diesem Falle nach den Stossgesetzen elastischer Kugeln kein Austausch an lebendiger Kraft stattfindet, d. h. es muss sein

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$N_1 = N_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck ist die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl der Moleküle verschiedener Gase gleich gross; oder die Molekulargewichte

[1]) Vgl. hierüber besonders das S. 201 citirte Werk von Boltzmann, dem man (1866) die Ableitung des zweiten Wärmesatzes aus kinetischen Vorstellungen verdankt.

der Gase verhalten sich wie ihre Dichtigkeiten. Hiermit ist Avogadro's Regel (S. 173) auch vom Standpunkte der kinetischen Theorie bewiesen, ein gerade für die theoretische Chemie, deren Schlüsse ja zum grossen Theil auf dieser Regel basiren, fundamentales Ergebniss der kinetischen Anschauungen.

**Verhältniss der spezifischen Wärmen.** Wie oben ausgeführt, ist der Wärmeinhalt eines Mols eines Gases vom Molekulargewichte $M$ durch die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle $\left[=\frac{M}{2}u^2\right]$ und diejenige der inneren Bewegungen in den Molekülen gegeben. Bezeichnen wir mit $E$ die Zunahme der letzteren pro Grad Temperaturerhöhung, so wird die spezifische Molekularwärme bei konstantem Volum $C_v$ (vgl. S. 51)

$$J C_v = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E$$

und die spezifische Molekularwärme bei konstantem Druck

$$J C_p = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E + \frac{1}{3} M \frac{u^2}{T},$$

worin $\frac{1}{3} M \frac{u^2}{T} = \frac{pv}{T}$ den Betrag der geleisteten äusseren Arbeit ausmacht; $J$ ist das mechanische Wärmeäquivalent. Das Verhältniss beider spezifischen Wärmen ergiebt sich zu

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{\frac{5}{6} M \frac{u^2}{T} + E}{\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E}.$$

Es muss $k$ immer kleiner als $\frac{5}{3} = 1{,}667$ sein, da $E$ seiner Bedeutung nach nothwendig eine positive Grösse ist, und nur in dem Falle, dass $E$ sehr klein wird, erreicht $k$ obigen Grenzwerth. Wenn umgekehrt $E$ sehr gross wird, konvergirt $k$ gegen 1. Die Erfahrung bestätigt diese Vorhersagungen der Theorie auf das Beste, wie folgende Tabelle lehrt:

| | $k$ |
|---|---|
| Quecksilber | 1,666 |
| Sauerstoff | 1,404 |
| Stickstoff | 1,410 |
| Ammoniak | 1,30 |
| Chloroform | 1,20 |
| Methyläther | 1,113 |
| Aethyläther | 1,029 |

Nur beim Quecksilberdampf, bei dem $k$ von Kundt und Warburg[1]) nach der Staubfigurenmethode (S. 54) gemessen worden ist,

[1]) Pogg. Ann. **157.** 353 (1876).

erreicht das Verhältniss der spezifischen Wärmen den oberen Grenzwerth; nun ist aber gerade Quecksilberdampf ein einatomiges Gas, und es war a priori zu erwarten, dass hier die innere kinetische Energie nur einen gegen die fortschreitende verschwindenden Betrag erreichen kann; die glänzende Bestätigung, welche diese Erwartung durch das Experiment fand, gehört zu den schönsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie.

Bei den anderen untersuchten Gasen ist $k$ stets kleiner als 1,667 und zwar sinkt es im allgemeinen um so mehr unter diesen oberen Grenzwerth, d. h. die innere Energie nimmt im Vergleich zur fortschreitenden immer mehr zu, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind, was ebenfalls aus der Theorie sich leicht qualitativ daraus erklärt, dass ein um so grösserer Bruchtheil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der kinetischen Energie der Atome im Molekül verbraucht wird, je komplizirter jenes zusammengesetzt ist. Beim Aethyläther ist bereits der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen sehr klein im Vergleich zu ihrer absoluten Grösse geworden.

Man kann also nach dem Vorstehenden die Molekularwärme bei konstantem Volum von einatomigen Gasen, bei denen $E = 0$, in absolutem Maasse berechnen aus $C_v = \frac{M}{2} \frac{u^2}{T}$ und zwar ergiebt sie sich mit Berücksichtigung von $u^2 = \frac{(261100)^2\, T}{273 \, . \, M}$ zu

$$C_v = \frac{(261100)^2}{2 \, . \, 273} \text{ abs. Einh.} = \frac{(261100)^2}{2 \, . \, 273 \, . \, 41{,}77 \, . \, 10^6} = 2{,}990 \text{ cal.}$$

(vgl. S. 13), während die direkte Bestimmung von $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}666$ mit Berücksichtigung von $C_p - C_v = 1{,}991$ (S. 52) für Quecksilberdampf $C_v = 2{,}989$ ergiebt. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung dieser Zahlen ist natürlich nur ein anderer Ausdruck der oben erwähnten Bestätigung der Theorie. — Die einatomigen Gase fügen sich also nicht unter die S. 49 erwähnte Regel von Le Chatelier; denn ihre Molekularwärme bei konstantem Druck konvergirt nicht beim absoluten Nullpunkt gegen 6,5, sondern beträgt nach Obigem für alle Temperaturen $2{,}99 + 1{,}99 = 4{,}98$. Aber es würde wohl nur einer innerhalb der Beobachtungsfehler liegenden Aenderung der $\alpha$-Werthe bedürfen, um die Regel auf die Form $C_p = 4{,}98 + \alpha T$ zu bringen, und dann würde sie sich kinetisch sehr einfach dahin deuten lassen, dass mit abnehmender Temperatur das Verhältniss der Energie der inneren Bewegung zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung abnimmt und beim absoluten Nullpunkt gegen Null konvergirt; es würden also, was mit den kinetischen Vorstellungen über die Dissociation im Einklang ist, beim absoluten Nullpunkt die Moleküle gleichsam zu starren Massenpunkten zusammenschrumpfen, deren Rotationsenergie verschwindend ist. — Bekanntlich hat Lord Rayleigh auch für die beiden neuentdeckten gasförmigen Elemente Helium und Argon das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen nahe 1,667 gefunden, woraus nach Analogie mit dem Quecksilberdampf auf Einatomigkeit zu schliessen wäre. Aber es scheint mir, zumal bei der chemischen Inaktivität dieser Elemente, nicht völlig ausgeschlossen, dass hier trotz der Mehratomigkeit bereits bei gewöhnlichen Temperaturen die innere Energie der Moleküle verschwindend geworden ist. Messungen der Schallgeschwindigkeit bei möglichst hohen Temperaturen würden hier vielleicht Aufklärung bringen.

**Mittlere Weglänge.** In ähnlicher Weise hat die kinetische Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes zu einer anschaulicheren Vorstellung über eine Anzahl anderer Eigenschaften der Gase geführt und insbesondere auf Diffusionsvermögen, innere Reibung und Wärmeleitungsvermögen neues Licht geworfen. Alle diese drei Eigenschaften erklären sich aus der hin- und herfahrenden Bewegung der Gasmoleküle, welche die an einander grenzenden Schichten von Gasen verschiedener Zusammensetzung durch einander mengt (gewöhnliche Diffusion), ausgleichend auf die verschiedene Geschwindigkeit neben einander bewegter Gasmassen einwirkt (innere Reibung) und den Austausch der lebendigen Kraft vermittelt (Wärmeleitung). Diese drei Eigenschaften erscheinen also nahe verwandt, und man kann die erste als Diffusion von Materie, die zweite als Diffusion von Bewegungsgrösse und die dritte als Diffusion von lebendiger Kraft (Wärme) bezeichnen [1]).

Jeder der drei genannten Vorgänge hängt innig mit der „mittleren Weglänge“ $L$ der Moleküle zusammen, deren Grösse sich nach Clausius zu

$$L = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3}\pi s^2}$$

berechnet, wenn wir mit $\lambda$ den mittleren Abstand der kugelförmig gedachten Moleküle, mit $\lambda^3$ also den Würfel bezeichnen, der im Durchschnitt ein Molekül enthält, und unter $s$ den Abstand der Mittelpunkte zweier Moleküle beim Zusammenstoss verstehen, also die kleinste Entfernung, bis auf die sie sich überhaupt einander nähern können. Die Weglänge ist also der Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle, d. h. der Dichte des Gases umgekehrt proportional. Bei der Ableitung dieser Formel ist $s$ klein gegen $L$ vorausgesetzt, und ferner den Molekülen die gleiche (mittlere) Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung zugeschrieben; lässt man letztere Annahme fallen, so findet man nach Maxwell unter Zugrundelegung seines Vertheilungsgesetzes $\sqrt{2}$ anstatt $\frac{4}{3}$ (d. h. 1,41 anstatt 1,33) in obiger Formel.

Die erste Bestimmung einer mittleren Weglänge ist Maxwell (1860) gelungen, der für die innere Reibung $\eta$ eines Gases die Gleichung

$$\eta = \frac{L\rho\,\frac{12}{13}\,u}{\pi}$$

ableitete ($\rho$ Dichte, $\frac{12}{13}u$ die aus dem Vertheilungsgesetz berechnete mittlere Geschwindigkeit der Moleküle). Später wurde die mittlere Weglänge aus der Wärmeleitung (Maxwell, Clausius) und aus der

[1]) Vgl. Maxwell, Theorie der Wärme. Braunschweig 1876, S. 366.

fusion der Gase (Maxwell, Stefan) berechnet, und in allen Fällen ab sich wenigstens annähernde Uebereinstimmung der auf diesen z verschiedenen Wegen gefundenen Zahlenwerthe.

So berechnet O. E. Meyer[1]) bei 20° und 760 mm Druck für

| | $L$ |
|---|---|
| Wasserstoff | 0,000185 mm |
| Methan | 0,000085 „ |
| Kohlenoxyd | 0,000098 „ |
| Kohlensäure | 0,000068 „ |
| Ammoniak | 0,000074 „ |

Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz lautet: Unter $N$ Molekülen einer masse beträgt die Zahl derjenigen, deren Geschwindigkeit zwischen $v$ und - $dv$ liegt,

$$4\sqrt{\frac{27}{8}}\,\frac{Nv^2}{u^3}\,e^{-\frac{3v^2}{2u^2}}\,dv,$$

in $u$ die früher (S. 203) berechnete Molekulargeschwindigkeit ist; letztere be- tet ihrer Herleitung nach diejenige Geschwindigkeit, die der mittleren leben- en Kraft der Moleküle entspricht. Die Komplizirtheit dieses Gesetzes trägt Hauptschuld, dass einer exakten Durchführung zahlreicher Rechnungen auf nd kinetischer Anschauungen häufig unüberwindliche Schwierigkeiten sich ent- enstellen.

So ist denn auch die Theorie weder der Wärmeleitung noch der Diffusion abgeschlossen anzusehen. Sicher scheint nur, dass nach der kinetischen Theorie den Wärmeleitungskoefficienten $K$ eine Beziehung der Form besteht

$$K = \varkappa \eta c_v,$$

in $\varkappa$ einen (wahrscheinlich vom Verhältniss der spezifischen Wärme abhängigen) lenfaktor und $c_v$ die spezifische Wärme des Gases bedeutet. Eine Prüfung ser Beziehung findet man bei Schleiermacher (Wied. Ann. **36**, 1889, p. 346).

Auf folgendes höchst bemerkenswerthes, von Maxwell entdecktes Resultat noch besonders hingewiesen. Da $L$ der Dichtigkeit des Gases umgekehrt pro- tional ist, so sieht man, dass nach der Theorie der Koefficient der inneren bung $\eta$ und in Folge dessen auch derjenige der Wärmeleitung $K$ von der hte des Gases unabhängig sein soll. Diese Resultate hat die Erfahrung, so vahrscheinlich es anfänglich schien, im vollsten Umfange bestätigt. Zweifellos d Niemand, der in die Reihenfolge der gedankentiefen Schlüsse, die zu diesen sultaten führten, und ihre exakteste Bestätigung durch das Experiment einen blick gewonnen hat, sich je dazu entschliessen, die kinetische Theorie eher zugeben, bis eine andere ähnlich in sich abgeschlossene Theorie jener Erschei- gen erbracht worden ist. —

Für die Diffusion zweier Gase von gleichem Molekulargewicht und gleicher erer Reibung $\eta$ berechnet sich der Diffusionskoefficient zu

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

Er ergab sich z. B. für $CO_2$ und $NO_2$ zu 0,089, während er sich aus $\eta = 0,000160$ $\rho = 0,00195$ zu 0,082 berechnet. — Die allgemeine theoretische Behandlung Gasdiffusion stösst auf grosse Schwierigkeiten; vgl. darüber das S. 201 citirte rk von Boltzmann.

**Verhalten der Gase bei höherem Druck.** Wenn wir durch wendung starken Druckes die Gase bis auf Dichtigkeiten von der

[1]) Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 142.

Grössenordnung bringen, wie wir sie bei Flüssigkeiten antreffen, so versagen die Gasgesetze gänzlich, wie wir S. 57 sahen, und es tritt die wichtige Aufgabe an uns heran, von der hierdurch verursachten Modifikation der letzteren uns Rechenschaft zu geben. Dies ist nun mit ausserordentlichem Erfolge von van der Waals [1]) versucht worden, dessen Theorie in überraschender Weise von einer Erklärung der Abweichungen, welche komprimirte Gase von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze aufweisen, zu einem Einblick in die Natur des flüssigen Aggregatzustandes geführt hat.

Als leitende Gedanken dienen die Anschauungen der kinetischen Gastheorie. Bei Ableitung des von dem Bombardement der hin- und herfahrenden Moleküle auf die Gefässwände ausgeübten Druckes wurde angenommen, dass einerseits den bewegten Molekülen der Gesammtraum des Gefässes zur Verfügung steht, dass mit anderen Worten die Moleküle kein im Vergleiche zum Gesammtraum in Betracht kommendes Volum ausfüllen, und dass zweitens die Moleküle auf einander keine merklichen Wechselwirkungen ausüben. Beide Voraussetzungen werden offenbar bei sehr grosser Verdünnung des Gases gerechtfertigt sein, müssen aber andrerseits um so ungenauer zutreffen, je mehr wir die Moleküle einander nähern. Es handelt sich nun darum, den Einfluss beider Faktoren in die Zustandsgleichung

$$pv = RT$$

einzuführen.

An der Auffassung, dass die kinetische Energie der in fortschreitender Bewegung begriffenen Moleküle der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des betreffenden Moleküls unabhängig sei, halten wir unter allen Umständen fest. Dann wird der Einfluss einer räumlichen Ausdehnung der Moleküle dahin wirken, dass diese in Folge der damit verbundenen Einschränkung ihres Spielraumes um so häufiger an die Wand stossen werden; es muss der ausgeübte Druck also in Folge dieses Umstandes grösser werden, als sich aus der Gasformel berechnet, und zwar wird der Druck in dem gleichen Verhältniss vergrössert, als die mittlere Weglänge der Moleküle in Folge der räumlichen Ausdehnung der letzteren verkürzt wird. Auf diesem Wege findet van der Waals, dass in Folge des Volums der Moleküle der Druck im Verhältniss $\frac{v}{v - b}$ vergrössert erscheint, worin $b$, die sogenannte „Volumkorrektion", dem Vierfachen des Volums der Moleküle gleich zu setzen ist; bei sehr grosser Nähe der Moleküle nimmt jedoch $b$ wahrscheinlich nicht unmerklich ab, doch bedarf die wichtige Frage nach dem Gesetz der Abnahme noch weiterer Untersuchung.

Ausserdem werden zwischen den Gasmolekülen, wenn sie durch die Kompression einander genähert werden, anziehende oder abstossende

---

[1]) Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von F. Roth. Leipzig 1881.

Kräfte wirken; aus der von Joule und Thomson (1854) experimentell gefundenen Thatsache, dass stark komprimirte Gase bei einer Ausdehnung, die ohne Ueberwindung äusseren Druckes vor sich geht, sich merklich abkühlen, ist zu schliessen, dass bei dieser Ausdehnung eine Arbeit gegen die Wirkung der Molekularkräfte geleistet wird, dass also die Moleküle einander anziehen. Hiernach ist auch den Gasen eine gewisse Kohäsion zuzuschreiben, die um so merklicher ist, je grösser ihre Massendichtigkeit wird. Was die Wirkungsweise dieser Molekularattraktion betrifft, so führen viele Thatsachen übereinstimmend zu der Vorstellung, dass dieselbe nur bei grosser Nähe der Moleküle merklich wird und mit ihrer gegenseitigen Entfernung rasch abnimmt. Die Erklärung dafür, dass die Gasmoleküle trotz ihrer gegenseitigen Anziehung und trotzdem, dass sie nur durch leere Räume geschieden sind, sich nicht zu einem Klumpen zusammenballen, haben wir in ihrer Wärmebewegung zu erblicken, welche einer Volumveränderung widerstrebt und einer abstossenden Kraft vergleichbar wirkt. Aehnlich fällt der Mond ja auch nicht auf die Erde, trotzdem er von ihr angezogen wird, weil die aus seiner Umlaufsbewegung resultirende Centrifugalkraft der Attraktion entgegenwirkt und zwar sie hier gerade (wenigstens auf absehbare Zeit) kompensirt.

Ein im Innern der Gasmasse befindliches Molekül erfährt, weil rings herum von zu gleicher Dichtigkeit vertheilten Molekülen umgeben, in Summa keine Kraftwirkung; ein gerade auf der Oberfläche befindliches Molekül hingegen wird nach innen gezogen. Diese Anziehung wirkt der Wucht des Stosses, mit welcher es an die Wand anprallt, entgegen; es resultirt aus der Molekularattraktion also eine Verminderung des nach aussen wirkenden Druckes. Ueber die Abhängigkeit dieser Verringerung von der Dichtigkeit des Gases lässt sich auch ohne Kenntniss des Gesetzes, nach welchem die Molekularattraktion mit der Entfernung abnimmt, Folgendes sagen.

Betrachten wir ein Oberflächenstück, so wird die Kraft, mit der es von den im Innern befindlichen Molekülen angezogen wird, der Zahl der letzteren, d. h. der Dichte des Gases proportional sein; andrerseits aber ist diese Kraft auch der Zahl der im betrachteten Oberflächenstück befindlichen Moleküle proportional, welch letztere ebenfalls im einfachen Verhältniss der Dichte wächst, so dass die gesuchte Anziehung dem Quadrat der Dichtigkeit direkt oder dem Quadrate des Volums der Gasmasse indirekt proportional ist. Bezeichnen wir mit $p_0$ den Druck, wie er der Dichtigkeit des Gases und der kinetischen Energie seiner Moleküle entspricht, mit $p$ den thatsächlich ausgeübten (manometrisch gemessenen) Druck der Gasmasse, so ist hiernach

$$p_0 - p = K = \frac{a}{v^2},$$

wenn wir unter $a$ eine Konstante verstehen, die der Molekularattraktion des Gases Rechnung trägt, und mit $K$ jenen Molekulardruck bezeichnen.

**Gleichung von van der Waals.** Führen wir in die Gasgleichung S. 43 an Stelle des von der Gasmasse eingenommenen Volums das wegen des von den Molekülen eingenommenen Raumes korrigirte Volum und an Stelle des von dem Gase wirklich ausgeübten Druckes denjenigen ein, welchen man ohne die Molekularattraktion erhalten würde, so nimmt sie die Form an

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Dies ist die van der Waals'sche Zustandsgleichung, die, wie wir bei Besprechung der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten sehen werden, auch den flüssigen Aggregatzustand in sich begreift.

Die obige dreikonstantige Formel stellt nun die Abhängigkeit, welche für eine gegebene Gasmasse zwischen Druck, Volum und Temperatur besteht, in ganz ausgezeichneter Weise dar; betrachten wir etwa den Fall, dass ein Gas bei konstant gehaltener Temperatur komprimirt wird, so lehrt zunächst die Erfahrung, dass bei grossem Volum das Boyle'sche Gesetz gilt; in der That sind für grosse Werthe von $v$ die beiden Korrektionen verschwindend klein. Gehen wir zu grösseren Drucken über, so lassen sich im allgemeinen die Gase anfänglich leichter komprimiren, als dem Boyle'schen Gesetze entspricht; dies erklärt sich daraus, dass bei der Kompression die Gasmoleküle in Folge ihrer Annäherung sich stärker anziehen, wodurch die Wirkung des äusseren Druckes unterstützt wird. Bei sehr starker Kompression schliesslich widerstehen die Gase umgekehrt viel stärker der Volumverringerung, als dem Boyle'schen Gesetz entspricht; es rührt dies daher, dass hier wegen der geringen Volumänderungen einerseits das Glied $\frac{a}{v^2}$ nur relativ wenig wächst, und dass andrerseits die Volumkorrektion, welche die Kompressibilität ja verringert, anfängt, sehr beträchtlich zu werden, und zwar muss dieselbe um so mehr ins Gewicht fallen, je mehr $v$ durch die Kompression $b$ genähert wird. Das von Amagat (S. 57) an einer Reihe von Gasen (Stickstoff, Methan, Aethylen, Kohlensäure) nachgewiesene Verhalten, wonach das Produkt $pv$, anstatt nach Boyle's Gesetz konstant zu sein, anfänglich abnimmt, um dann, und zwar sehr stark, zu wachsen, ist also aus der Formel von van der Waals aufs Beste erklärt.

Von dem Grade der quantitativen Uebereinstimmung giebt folgende Tabelle ein Bild, in welcher die von Baynes[1]) nach der Formel

$$\left(p + \frac{0{,}00786}{v^2}\right)(v - 0{,}0024) = 0{,}0037\ (272{,}5 + t)$$

für Aethylen berechneten $pv$ Werthe neben den von Amagat direkt beobachteten aufgeführt sind:

---

[1]) van der Waals, l. c. 101.

| $p$ | 1000 $pv$ beob. | 1000 $pv$ ber. | $p$ | 1000 $pv$ beob. | 1000 $pv$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| 31,58 | 914 | 895 | 133,26 | 520 | 520 |
| 45,80 | 781 | 782 | 176,01 | 643 | 642 |
| 59,38 | 522 | 624 | 233,58 | 807 | 805 |
| 72,86 | 416 | 387 | 282,21 | 941 | 940 |
| 84,16 | 399 | 392 | 329,14 | 1067 | 1067 |
| 94,53 | 413 | 413 | 398,71 | 1248 | 1254 |
| 110,47 | 454 | 456 | | | |

Der Druck ist in Atmosphären gezählt; die Messungen beziehen sich auf $t = 20^0$.

Nur der Wasserstoff (Regnault's „gaz plus que parfait") zeigt bei gewöhnlicher Temperatur [1]) die Eigenschaft, dass er in dem experimentell untersuchten Theile bereits von Anfang an sich schwieriger komprimiren lässt, als dem Boyle'schen Gesetze entspricht; so ist für $p = 2{,}211$ und $p_1 = 4{,}431$ m Quecksilber

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0{,}9986.$$

Es folgt hieraus, dass bei jenem Gase bereits in diesem Gebiete der Einfluss der Volumkorrektion über den der Molekularattraktion überwiegt. Nimmt man $a$ als verschwindend an, so berechnet sich $b$ aus obiger Zahl zu 0,00065; im Sinne der van der Waals'schen Deutung der Volumkorrektion ist hieraus zu schliessen, dass die Moleküle eines Volums Wasserstoff bei $0^0$ unter 1 m Quecksilberdruck nur $\frac{0{,}00065}{4} = 0{,}00016$ des Gesammtvolums thatsächlich erfüllen; wir müssen also schliessen, dass selbst bei Anwendung des stärksten Druckes Wasserstoff nicht so stark komprimirt werden kann, dass er weniger als $^1/_{7000}$ des bei $0^0$ und 1 m Druck gemessenen Volums einnimmt. Mit der Annahme, dass gerade beim Wasserstoff die Molekularattraktion exceptionell klein ist, stimmt andrerseits die von Joule und Thomson (1854) gemachte Beobachtung auf das Beste überein, dass nur dieses Gas von allen untersuchten bei der Ausdehnung ohne Leistung äusserer Arbeit keine Abkühlung erkennen liess.

Es sei schliesslich betont, dass die van der Waals'sche Formel nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Gas während der Volumänderungen keine Aenderung in seinem Molekularzustande erfährt. Denn die Theorie setzt ja eben voraus, dass die Moleküle selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen bleiben und nicht zu grösseren Komplexen zusammentreten. Ob dies im einzelnen Falle erfüllt ist, lässt sich a priori natürlich nicht

[1]) Bei sehr niedriger Temperatur konnte Wroblewski (Wiener Monatshefte **9.** 1067 [1888]) auch beim Wasserstoff die anfängliche Abnahme von $pv$ nachweisen.

sagen; aber die Anwendbarkeit der Formel macht dies im höchsten Maasse wahrscheinlich. Diejenigen Abweichungen also, welche einzelne Gase von dem Boyle'schen Gesetze zeigen und auf Polymerisation der Moleküle bei Erhöhung oder Dissociation bei Verminderung des Druckes zurückzuführen sind, Abweichungen übrigens, die häufig bis zu einer ganz anderen Grössenordnung ansteigen können, werden durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung natürlich nicht erklärt; hierüber werden uns die Dissociationsgesetze Rechenschaft liefern, die im dritten und vierten Buche abzuleiten sind.

Betrachten wir die Abhängigkeit, in welcher bei konstantem Volum der Druck von der Temperatur steht, so ergiebt die Anwendung der Zustandsgleichung auf zwei Temperaturen $T_1$ und $T_2$

$$\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T_1$$

$$\left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T_2$$

woraus durch Subtraktion

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{v - b}$$

sich ergiebt. Da auf der rechten Seite der Gleichung keine mit der Temperatur veränderliche Grössen stehen, so ist die Zunahme des Druckes auch bei stark komprimirten Gasen der Temperaturzunahme proportional, und zwar wächst der Druck schneller als bei idealen Gasen, nämlich mehr als um $\frac{1}{T}$ pro Grad, weil rechts an Stelle von $\frac{R}{v}$, wie bei idealen Gasen, der Ausdruck $\frac{R}{v - b}$ steht. Auch dies bestätigt die Erfahrung, und hiermit ist denn in der That bewiesen, dass weder $a$ noch $b$ mit der Temperatur sich bedeutend ändern. Natürlich ist auch hier Voraussetzung, dass mit der Temperaturänderung keine Aenderung des Molekularzustandes verbunden ist.

Für eine künftige, möglichst exakte Berechnung der Gaskonstanten $R$ wird es sich offenbar empfehlen, anstatt der Gleichung der idealen Gase $pv = RT$ die van der Waals'sche zu benutzen; vgl. hierzu Leduc, Compt. rend. **124.** 285 (1897).

**Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.** Die von van der Waals zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke aufgestellten Anschauungen führen zu einer sehr merkwürdigen Auffassung des flüssigen Aggregatzustandes. Durch die kritischen Erscheinungen, welche eine kontinuirliche Ueberführung der beiden Aggregatzustände in einander ermöglichen (S. 68), wird bereits die Annahme nahe gelegt, dass der Molekularzustand in beiden ein nicht sehr verschiedener ist, und in der That führen die folgenden Erwägungen zu diesem Ergebniss.

Die ursprünglich für die idealen Gase aufgestellte Hypothese, wonach die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (im Gegensatz zu der kinetischen Energie der in ihnen enthaltenen Atome) unabhängig von ihrer Natur und der absoluten Temperatur proportional ist, liess sich zunächst auch auf die bis zu beliebig grosser Dichte komprimirten Gase übertragen; wir wollen jetzt

die Konsequenzen betrachten, welche die Gültigkeit dieser Annahme auch für Flüssigkeiten nach sich zieht.

Im Sinne dieser Hypothese gelangen wir zunächst zu der Anschauung, dass die Flüssigkeitsmoleküle wegen der grossen Geschwindigkeit der Molekularbewegung (S. 203) und der grossen gegenseitigen Annäherung, in welche sie durch die Kondensation des Gases gebracht sind, ungemein häufig an einander stossen und demgemäss unter einem sehr grossen Partialdruck stehen müssen. Aus dieser lebhaften Bewegung aber resultirt ein Bestreben der einzelnen Moleküle, sich von einander zu entfernen, ein Bestreben, welches zwar unverkennbar in dem Dampfdruck und der daraus entspringenden Fähigkeit der Flüssigkeiten, auf dem Wege der Verdampfung mit ihren Molekülen einen Raum völlig zu erfüllen, seinen Ausdruck findet, aber gegenüber der enormen Expansionskraft von bis zur Flüssigkeitsdichte komprimirten Gasen uns doch sehr klein erscheint. An obige Erkenntniss knüpft sich also sofort die weitere Frage, wodurch denn die Flüssigkeitsmoleküle trotz ihrer lebhaften Bewegung gehindert werden, explosionsartig aus einander zu fahren, wodurch, mit anderen Worten, jener enorme Partialdruck im Zaume gehalten wird.

Als Antwort auf diese Frage bietet sich die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Molekülen dar, deren Einführung bereits zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke nothwendig war; wir sahen (S. 211), dass diese Anziehungskraft für die im Innern befindlichen Moleküle sich aufhebt und nur für die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle zu Geltung kommt, indem sie eine dieselben senkrecht zu dieser in das Innere hineinziehende Resultante liefert. Letztere wirkt nun in der That der aus der Wärmebewegung der Moleküle entspringenden Expansivkraft gerade entgegen und scheint dazu geeignet, jener das Gleichgewicht zu halten. Es wird also im allgemeinen ein aus dem Innern an die freie Oberfläche gelangendes Molekül durch die Molekularattraktion wieder zurückgezogen werden und so dem Flüssigkeitskomplexe erhalten bleiben; nur Moleküle, die mit zufällig sehr grosser Geschwindigkeit der freien Oberfläche sich nähern, werden im Stande sein, sich aus dem Bereiche der Molekularkräfte zu entfernen und so zu verdampfen. Befindet sich also ein freier Raum über einer Flüssigkeit, so wird derselbe auch stets mit Molekülen derselben erfüllt sein, aber wir erkennen gleichzeitig, wie der Druck, unter welchem die verdampften Moleküle im Gaszustande stehen, nicht über eine gewisse Maximalgrenze steigen kann. Denn umgekehrt werden auch im Gaszustande befindliche Moleküle, sobald sie der Flüssigkeitsoberfläche zu nahe kommen, häufig durch die Molekularattraktion wieder von ihr aufgenommen werden, und es wird so ein fortwährender Austausch zwischen dem flüssigen und gasförmigen Theile des Systems erfolgen. Der Druck der gasförmigen Moleküle kann nun offenbar nur so weit ansteigen, bis die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf ein bestimmtes Stück der Flüssigkeitsoberfläche stossen und daselbst festgehalten werden, ebenso gross geworden

ist, als die Zahl derjenigen, die aus dem flüssigen durch die Grenzfläche in den gasförmigen Theil des Systems gelangen, und man sieht leicht ein, wie dieser Maximaldruck unabhängig vom Grössenverhältniss beider Theile sein muss, also in jeder Beziehung der Maximaltension der Flüssigkeit entspricht (Clausius 1857).

Aus der Flüssigkeit verdampfen nur mit einer grösseren als der mittleren kinetischen Energie begabte Moleküle, weil nur diese die Molekularattraktion überwinden können; also muss durch Verdampfung die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle abnehmen, d. h. die Verdampfung muss unter Wärmeabsorption vor sich gehen, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Auch die von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten (S. 60) herrührenden Erscheinungen lassen sich auf die Molekularattraktion zurückführen. Um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die freie Oberfläche zu bringen, muss gegen die Attraktionskräfte Arbeit geleistet werden; daraus folgt dann sofort, dass bei Bildung freier Oberfläche eine Kraft überwunden wird — eben die Oberflächenspannung — und dass die Flüssigkeiten ihre freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduziren sich bestreben.

Der Weg, um aus obigen Anschauungen quantitative Resultate abzuleiten, ergiebt sich nunmehr von selbst. Die Formel von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

gilt ebenso wie für ein einheitliches homogenes Gas, so auch für eine einheitliche homogene Flüssigkeit; $a$ trägt hier wie dort der Molekularanziehung Rechnung, $b$ entspricht der Korrektion, welche an dem Gesammtvolum der Flüssigkeit in Folge der durch die Gegenwart der Moleküle selber bedingten Verminderung ihres Spielraumes entspricht. Da nun aus dem Verhalten der Gase gegenüber grossem Drucke die Konstanten $a$ und $b$ bestimmbar sind, so führt die Theorie also zu dem überraschenden Resultat, dass man aus dem Verhalten des Gases als solchem auch dasjenige des zur homogenen Flüssigkeit komprimirten quantitativ ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an der Hand eines speziellen Beispieles die Forderungen obigen Satzes zu prüfen. Aus der Kompressibilität gasförmiger Kohlensäure berechnet van der Waals $a = 0{,}00874$ und $b = 0{,}0023$, wenn als Einheit des Druckes die Atmosphäre und als Einheit des Volums dasjenige eines Gramm des Gases bei 0° und einer Atmosphäre Druck gewählt wird. So ergiebt sich

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = R\,T.$$

Setzen wir darin $p$ und $v$ je gleich eins, so wird $T = 273$, und es folgt für $R$

$$273\,R = (1 + 0{,}00874)\,(1 - 0{,}0023) = 1{,}00646,$$

und wir erhalten die Zustandsgleichung der Kohlensäure

$$\left(p + \frac{0{,}00874}{v^2}\right)(v - 0{,}0023) = 1{,}00646\,\frac{273 + t}{273},$$

worin $t$ die gewöhnliche Celsius-Temperatur bedeutet. Diese Formel giebt in ganz ausgezeichneter Weise die Beobachtungen wieder, welche Regnault und Andrews über die Kompression gasförmiger Kohlensäure angestellt haben, und wir wollen jetzt zusehen, ob durch sie auch das Verhalten der flüssigen Kohlensäure dargestellt wird.

Berechnen wir zu diesem Ende eine Anzahl Isothermen für verschiedene Temperaturen, indem wir in der passend umgeformten vorstehenden Gleichung

$$p = \frac{1{,}00646}{v - 0{,}0023} \cdot \frac{273 + t}{273} - \frac{0{,}00874}{v^2}$$

für einen gegebenen Werth von $t$ verschiedene Werthe von $v$ einsetzen; so findet man beispielsweise für $t = -0{,}178$

| $v$ | $p$ | $v$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| 0,1 | 9,37 | 0,008 | 38,8 |
| 0,05 | 17,47 | 0,005 | 20,9 |
| 0,015 | 39,9 | 0,004 | 42,0 |
| 0,01 | 42,6 | 0,003 | 457,0 |

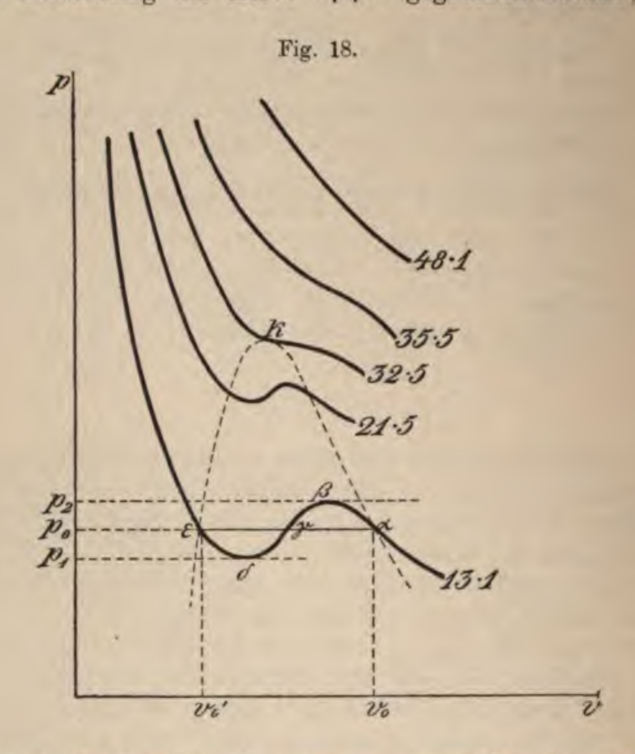
Wie man sieht, wächst anfänglich $p$ mit abnehmendem $v$, erreicht dann ein Maximum (bei ca. $v = 0{,}01$), um dann wieder abzunehmen, worauf dann wiederum ein Ansteigen, und zwar in sehr rapider Weise, erfolgt.

Zeichnen wir der besseren Uebersicht halber die so zu berechnenden Isothermen in ein Koordinatensystem ein, dessen Abscissenaxe das Volum und dessen Ordinate den dazu gehörigen Druck darstellt, so gelangen wir zu der Fig. 18 angedeuteten Kurvenschaar. Bei Betrachtung derselben fällt uns nun zunächst die Thatsache auf, dass oberhalb 35,5° zwar jedem Drucke nur ein Volum entspricht, letzteres also durch ersteren eindeutig bestimmt ist, dass aber unterhalb dieser Temperatur innerhalb eines gewissen (für die 31,1° entsprechende Isotherme besonders markirten) Druckintervalls zu dem gleichen Drucke drei verschiedene Volumina gehören. Dies scheint beim ersten Anblick ein Nonsens zu sein; wohl wissen wir, dass beim Dampfdrucke, aber nur bei diesem, dieselbe Substanzmenge als homogene Flüssigkeit und als homogenes Gas zwei verschiedene Volumina erfüllen kann, aber was bedeutet das dritte? An das Volum der Substanz im festen Zustande ist natürlich nicht zu denken; denn von diesem handelt die van der Waals'sche Formel nicht.

Die Sache wird sofort klarer, sobald wir die Erfahrung zu Rathe ziehen. Das Verhalten der gasförmigen und flüssigen Kohlensäure ist von Andrews gerade bei den Temperaturen, für welche die Iothermen gezeichnet sind, genau untersucht worden. Betrachten wir z. B. die

13,1° entsprechende Isotherme; mit kleinen Drucken und grossen Volumina beginnend, fand dieser Forscher, dass sich zunächst die gasförmige Kohlensäure bis zum Volum $v_0$ und dem Drucke $p_0$ komprimiren liess, genau dem Gange der Kurve entsprechend, wie ja auch in der van der Waals'schen Formel $a$ und $b$ gerade so bestimmt sind, dass der Kompressionsfähigkeit des Gases möglichst gut Rechnung getragen wird. (Dass sich obige Konstanten in der That so wählen lassen, haben wir ja schon S. 213 gesehen.) Wurde der Druck aber grösser als $p_0$ gemacht, so entsprachen einer Volumverminderung nicht die durch die Fortsetzung der Kurve $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ gegebenen Drucke, sondern

Fig. 18.




es trat theilweise Verflüssigung ein; $p_0$ entspricht also dem Dampfdrucke der Kohlensäure bei 13,1°. Der Druck blieb konstant, bis das Volum von dem des gesättigten Dampfes $v_0$ auf das der Flüssigkeit $v_0'$ gesunken, also alle Substanz kondensirt war. Hierauf entsprach einer weiteren Volumverminderung wieder eine Steigerung des Druckes und zwar eine sehr bedeutende, wie es der Grösse der Kompressionskoefficienten von Flüssigkeiten zufolge sein muss. Von $\varepsilon$ aus gelangte in der That Andrews auf dem durch das Kurvenstück oberhalb $\varepsilon$ gegebenen Wege weiter; von $\varepsilon$ gehen die Zahlen unserer Formel wieder mit denen der Beobachtung Hand in Hand, und das viel stärkere Ansteigen jenes Kurvenstückes im Vergleich zu dem vor $\alpha$ befindlichen entspricht dem Umstande, dass flüssige Kohlensäure sich schwieriger komprimiren lässt als gasförmige.

Unsere Formel versagt also nur auf dem Kurvenstück $\alpha\varepsilon$; anstatt vom ersten Punkte zum zweiten mittels des geschlängelten Kurvenstückes $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu gelangen, führt der Versuch die Substanz vom Zustande $\alpha$ zu dem $\varepsilon$ entsprechenden auf der geraden Verbindungslinie. Aber unsere Formel kann hier auch gar nicht stimmen; denn die Substanz ist von $\alpha$ bis $\varepsilon$ unhomogen, theils Gas, theils Flüssigkeit, und die Formel soll zwar sowohl auf gasförmige wie flüssige Substanzen anwendbar sein, aber sie verlangt, dass dieselben homogen seien. Der Vorgang der theilweisen Verflüssigung ist es, welcher ihre Gültigkeit für ein bestimmtes Intervall unterbricht und unterbrechen muss. Es fragt sich nur, ob sich nicht auch das Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ realisiren, ob sich also Gas und Flüssigkeit isotherm und kontinuirlich in einander überführen lassen. Der blosse Anblick desselben macht uns dies mehr wie unwahrscheinlich; auf dem Kurvenstück $\beta\gamma\delta$ würde einer Druckvermehrung eine Volumzunahme und umgekehrt einer Volumverminderung eine Abnahme des Druckes entsprechen, die Substanz also in einem so labilen Zustand sich befinden, dass seine Realisirung ausgeschlossen erscheint. Wohl aber sind von den Kurvenstücken $\alpha\beta$ und $\varepsilon\delta$ wenigstens die Anfänge realisirbar; es entsprechen diesen beiden offenbar die übersättigten Dämpfe und die überhitzten Flüssigkeiten; bei ersteren ist der Druck in der That grösser als $p_0$, das Volum kleiner als $v_0$, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Verhalten eines übersättigten Dampfes einer kontinuirlichen Fortsetzung des Verhaltens vor der Sättigung entspricht; schon die Thatsache, dass in gesättigten Dämpfen die Fortpflanzung des Schalles keine Störung erkennen lässt, beweist unwiderleglich, dass bei den damit verbundenen Kompressionen über den Sättigungsdruck der Dampf sich normal verhält. Das Kurvenstück $\varepsilon\delta$ bringt andrerseits die Fähigkeit der Flüssigkeiten zum Ausdruck, unter geringerem Drucke, als ihrer Dampfspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht, eine, wenn auch labile Existenz zu führen, wie vielfache Beobachtungen lehren.

Die Betrachtung der in Fig. 18 gezeichneten Kurven lehrt ferner, dass die drei Volumina, mit denen die Kohlensäure unter ihrem Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur existiren kann und welche für 13,1° den Punkten $\alpha$, $\gamma$, $\varepsilon$ entsprechen, mit zunehmender Temperatur sich einander immer mehr nähern und schliesslich bei der 32,5° entsprechenden Isotherme in einem Punkte $k$ zusammenfallen. Verbinden wir die den Punkten $\alpha$ und $\varepsilon$ korrespondirenden der verschiedenen Isothermen, Punkte also, die Beginn und Ende der Verflüssigung mit zunehmender Kompression anzeigen, so erhalten wir die in der Kurventafel punktirt gezeichnete, bergförmige Kurve, deren höchster Punkt, eben der Punkt $k$, von der auf 32,5° bezüglichen Isotherme tangirt wird: hier ist das geschlängelte Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu einem Punkte zusammengeschrumpft, und die physikalische Bedeutung hiervon besteht offenbar darin, dass hier das spezifische Volum der flüssigen und das bis zum Dampfdrucke dieser komprimirten gasförmigen Kohlensäure ein-

ander gleich geworden sind; hier und nur hier ist es möglich, das Gas kontinuirlich und isotherm in eine Flüssigkeit zu verwandeln und umgekehrt; $k$ **entspricht also dem kritischen Punkte** (S. 68) **der Kohlensäure.**

Es ergiebt sich somit das Resultat, dass wir aus den Konstanten $a$ und $b$ der van der Waals'schen Formel auch die kritischen Daten sämmtlich ermitteln können; wir brauchen zu diesem Zwecke ja nur eine Anzahl Isothermen zu zeichnen, bis wir zu dem deutlich charakterisirten Punkte $k$ gelangen, dem Punkte nämlich, bei dem das Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ zu einem Inflexionspunkte zusammenschrumpft. Einfacher und schneller aber gelangen wir zu diesem Ziele durch analytische Diskussion der van der Waals'schen Formel. Wenn wir in derselben $p$ und $v$ je gleich eins setzen, so bestimmt sich

$$R = \frac{(1+a)(1-b)}{273}$$

und es wird

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1+a)(1-b)\frac{T}{273}$$

oder nach $v$ aufgelöst:

$$v^3 - \left\{ b + \frac{(1+a)(1-b)\,T}{p\,273} \right\} v^2 + \frac{a}{p}\,v - \frac{ab}{p} = o.$$

Die Gleichung ist für $v$ vom dritten Grade; seien $x_1$, $x_2$, $x_3$ die drei Wurzeln derselben, so muss bekanntlich

$$(v - x_1)(v - x_2)(v - x_3) = o$$

sein. Die Wurzeln können reell und imaginär sein; es haben natürlich nur die ersteren eine physikalische Bedeutung. Da das Produkt der drei $(v - x)$-Werthe zu lauter reellen Summanden führen muss, so können entweder zwei oder gar keine Wurzeln imaginär sein, weil nur durch Multiplikation zweier imaginärer Grössen wieder eine reelle entstehen kann. Also gehören zu einem Werthe von $p$ bei gegebener Temperatur entweder ein oder drei Werthe von $v$; dies erkennen wir denn auch aus der graphischen Darstellung S. 218 sofort; bei $t > 32{,}5$ gehört überall zu einem Werthe von $p$ nur ein Werth von $v$; bei kleineren Werthen, $t = 13{,}1$ z. B., ist dies im allgemeinen auch der Fall, und nur in dem Intervall $p_1$ bis $p_2$ gehören zu einem Werthe von $p$ drei Werthe von $v$.

Der gesuchte kritische Punkt $k$ ist derjenige, wo drei reelle Wurzeln einander gleich geworden sind. Es muss also $x_1 = x_2 = x_3 = \varphi_0$ sein, wenn $\varphi_0$ das kritische Volum bezeichnet, und es muss die Bezeichnung

$$(v - \varphi_0)^3 = v^3 - \left\{ b + \frac{(1+a)(1-b)\,\vartheta_0}{\pi_0\,273} \right\} v^2 + \frac{a}{\pi_0}\,v - \frac{ab}{\pi_0}$$

bestehen; darin ist $\pi_0$ der kritische Druck und $\vartheta_0$ die kritische Temperatur. Da die Koefficienten der verschiedenen Potenzen von $v$ einander gleich sein müssen, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\varphi_0{}^3 = \frac{a\,b}{\pi_0},$$

$$3\,\varphi_0{}^2 = \frac{a}{\pi_0},$$

$$3\,\varphi_0 = b + \frac{(1+a)\,(1-b)\,\vartheta_0}{\pi_0\,273};$$

; giebt vereinfacht

$$\varphi_0 = 3\,b;\ \pi_0 = \frac{a}{27\,b^2};\ \vartheta_0 = \frac{8}{27}\,\frac{a}{1+a}\,\frac{273}{b\,(1-b)}.$$

bestimmen also die Konstanten $a$ und $b$ in der obigen einfachen ise das kritische Volum $\varphi_0$, den kritischen Druck $\pi_0$ und die kri- he Temperatur $\vartheta_0$, und auf diese Weise finden wir die Koordinaten vohl des Punktes $k$ der Kurvenzeichnung wie auch den Temperatur- rth der Isotherme, auf welcher er sich befindet.

Für Kohlensäure berechnet sich nun aus den oben angenom- nen Werthen von $a$ und $b$ die kritische Temperatur zu 273 + 32,5, hrend Andrews 273 + 30,9 direkt beobachtete, der kritische Druck 61 Atmosphären, während Andrews 70 beobachtete, und das kri- he Volum zu 0,0069, während Andrews 0,0066 beobachtete. Um- kehrt kann man natürlich aus den kritischen Daten auch $a$ und $b$ echnen, was für praktische Anwendungen von Wichtigkeit ist. Die atsache, dass aus den Abweichungen der Gase vom Boyle'schen setze sich die kritischen Daten mit solcher Annäherung berechnen sen, erzwingt im Verein mit dem Früheren die bewunderungsvolle erkennung der Fruchtbarkeit von van der Waals' Theorie.

Berechnet man aus den kritischen Daten den Werth von $\frac{b}{4}$, so giebt sich die einfache Regel, dass beim Siedepunkte unter Atmo- härendruck für die verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, ther, Schwefelwasserstoff, Benzol, Chloräthyl, Aethylacetat, schweflige ure) der von den Molekülen eingenommene Raum nahe das fache des Gesammtvolums beträgt (vgl. auch Kap. V, Abschn. lekularvolum).

Schliesslich sei noch der molekulare Oberflächendruck $K$ berechnet, lcher der von der Wärmebewegung der Moleküle herrührenden Ex- nsivkraft die Waage hält und nach S. 212

$$K = \frac{a}{v^2}$$

rägt. Bei 21,5° nimmt flüssige Kohlensäure etwa das 0,003fache lum ein wie als Gas bei 0° unter Atmosphärendruck; es berechnet h hieraus $K$ zu 970 Atmosphären, und die Zahl lässt erkennen, um wie orme Druckkräfte es sich hier handelt. Einer anderweitigen direkten stimmung haben sich übrigens diese Druckkräfte bis jetzt entzogen.

**Die reduzirte Zustandsgleichung.** Die Kombination der all- meinen Zustandsgleichung (S. 220)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{(1+a)(1-b)}{273}\,T$$

mit den soeben abgeleiteten Beziehungen zwischen den kritischen Daten einer Substanz einerseits und den Konstanten $a$ und $b$ andrerseits führt zu einem sehr einfachen Resultat. Führen wir nämlich den S. 221 abgeleiteten Gleichungen zufolge

$$a = 3\pi_0\varphi_0^2,\ b = \frac{\varphi_0}{3},\ \frac{(1+a)(1-b)}{273} = \frac{8}{3}\,\frac{\pi_0\varphi_0}{\vartheta_0}$$

in die Zustandsgleichung ein, so erscheinen in ihr anstatt der Konstanten $a$ und $b$ die kritischen Daten

$$\left(p + \frac{3\pi_0\varphi_0^2}{v^2}\right)\left(v - \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8}{3}\,\pi_0\varphi_0\,\frac{T}{\vartheta_0};$$

indem wir die linke und rechte Seite der Gleichung durch $\frac{\pi_0\varphi_0}{3}$ dividiren, erhalten wir

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3\varphi_0^2}{v^2}\right)\left(3\,\frac{v}{\varphi_0} - 1\right) = 8\,\frac{T}{\vartheta_0}.$$

Setzen wir nun

$$\pi = \frac{p}{\pi_0},\ \varphi = \frac{v}{\varphi_0},\ \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0},$$

d. h. zählen wir den Druck in Bruchtheilen des kritischen Drucks, das Volum in Bruchtheilen des kritischen Volums, die Temperatur in Bruchtheilen der kritischen Temperatur, so nimmt die Zustandsgleichung die für alle Substanzen identische Form an:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(3\varphi - 1\right) = 8\,\vartheta.$$

Trägt man sich für bestimmte Werthe von $\vartheta$ in einem Koordinatensystem, dessen Abscisse die Werthe von $\varphi$ und dessen Koordinate die Werthe von $\pi$ angiebt, die zusammengehörigen Werthe von $\pi$ und $\varphi$ ein, so erhält man die für alle Substanzen gültigen Zustandsisothermen, welche eine ähnliche Form, wie die in Fig. 18 gezeichneten, besitzen werden; setzt man z. B. $\vartheta = 1$, so wird wird für $\varphi = 1$ auch $\pi = 1$, d. h. diese Isotherme passirt den kritischen Punkt.

Den durch den kritischen Druck dividirten wollen wir mit van der Waals als den reduzirten Druck bezeichnen und entsprechend das reduzirte Volum und die reduzirte Temperatur als Quotienten von Volum bezw. Temperatur und ihren kritischen Werthen definiren. Gleiche reduzirte Drucke, Volumina oder Temperaturen bezeichnet man wohl kürzer als übereinstimmende, und man sagt von zwei Substanzen, deren Drucke, Volumina und Temperaturen im obigen Sinne „übereinstimmen“, sie befänden sich in „übereinstimmenden Zuständen“.

Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen, die das gesammte

Verhalten aller homogenen flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Aenderungen des Drucks, der Temperatur und des Volums zum Ausdruck zu bringen beansprucht (natürlich mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo jene Aenderungen eine chemische Reaktion, z. B. Dissociation oder Polymerisation, zum Gefolge haben). Es wird daher nützlich sein, auf einige Anwendungen jener Gleichung einzugehen, die einerseits zu ihrer Veranschaulichung beitragen, andrerseits ihre Prüfung an der Erfahrung ermöglichen werden.

**Anwendungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände.** Lösen wir die Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\,\varphi - 1) = 8\,\vartheta$$

nach $\varphi$ auf, so wird

$$\varphi = f(\pi,\ \vartheta),$$

wo die Funktion $f$ für alle Stoffe die gleiche ist; die Ausdehnung bei konstantem Druck $\pi$, die durch Temperatursteigerung von $\vartheta_1$ auf $\vartheta_2$ hervorgebracht wird, beträgt

$$\varphi_2 - \varphi_1 = f(\pi,\ \vartheta_2) - f(\pi,\ \vartheta_1).$$

Dividiren wir beide Seiten der Gleichung durch

$$\varphi_1 = f(\pi,\ \vartheta_1)$$

und beachten, dass $\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$, so erhalten wir

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi,\ \vartheta_2) - f(\pi,\ \vartheta_1)}{f(\pi,\ \vartheta_1)};$$

$v_1$ und $v_2$ bedeuten die spezifischen Volumina der Flüssigkeit in gewöhnlichem Maass, und der Quotient $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$ ist demgemäss die prozentische Ausdehnung, welche die Substanz durch die Temperaturerhöhung erfahren hat. Die rechte Seite der Gleichung ist unabhängig von der speziellen Natur der Substanz, also muss es auch die linke sein, d. h. die prozentische Ausdehnung, welche die verschiedensten Flüssigkeiten (oder Gase) erfahren, ist gleich gross, wenn man sie bei konstant erhaltenem übereinstimmendem Druck von einer übereinstimmenden Temperatur auf eine zweite erwärmt.

Diese Beziehung erlaubt das spezifische Volum einer beliebigen Flüssigkeit bei allen Temperaturen zu berechnen, wenn wir ihre kritische Temperatur und ihr spezifisches Volum bei einer einzigen Temperatur kennen, indem wir sie mit einer zweiten, bereits eingehend untersuchten Flüssigkeit vergleichen. Eine solche ist z. B. das Fluorbenzol, dessen spezifische Volumina bis zum kritischen Punkt ($\vartheta_0 = 560^0$) untersucht sind.

So beträgt das spezifische Volum des Aethyläthers bei $10^0$ über

dem Eispunkt 1,3794, und wir wollen berechnen, welches sein Werth bei 33,8° sein wird. Zu diesem Ende berechnen wir aus

$$\vartheta_1 = \frac{273 + 10}{467,4} = 0,6055 \text{ und } \vartheta_2 = \frac{273 + 33,8}{467,4} = 0,6564$$

die beiden absoluten Temperaturen, ausgedrückt in Bruchtheilen der kritischen (467,4°). Die spezifischen Volumina des Fluorbenzols betragen bei den Temperaturen $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$, d. h. bei

$$T_1 = 560\ \vartheta_1 = 339,1 \text{ und } T_2 = 560\ \vartheta_2 = 367,6$$

in absoluter Zählung 1,0339 und 1,0741 (S. 229), und die relative Volumzunahme des Fluorbenzols in Folge einer Temperatursteigerung von 339,1° bis auf 367,6° (in absoluter Zählung) beträgt also

$$\frac{1,0741 - 1,0339}{1,0339} = 0,0389.$$

Dies ist nun aber die gesuchte Volumzunahme des Aethers, und sein spezifisches Volum beträgt somit bei 33,8°

$$1,3794 \,.\, 1,0389 = 1,4331,$$

was dem experimentell gefundenen (1,4351) sehr nahe kommt.

Die obigen spezifischen Volumina sind sämmtlich unter Atmosphärendruck, also streng genommen nicht unter gleichem reduzirten oder übereinstimmenden Druck gemessen; da der kritische Druck des Fluorbenzols um etwa 20% grösser ist als der des Aethers, so müssten eigentlich für erstere Substanz die bei einem Druck von etwa 1,2 Atmosphären gemessenen spezifischen Volumina der Rechnung zu Grunde gelegt werden, was jedoch bei der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten praktisch gänzlich belanglos ist. Allgemein kann ohne merklichen Fehler bei derartigen Rechnungen mit Flüssigkeitsvolumina der Atmosphärendruck als ein für alle Flüssigkeiten übereinstimmender angesehen werden.

In genau der entsprechenden Weise lässt sich das Resultat ableiten, dass die prozentische Volumverminderung, welche die verschiedenen Stoffe, Flüssigkeiten oder Gase, erfahren, gleich gross ist, wenn [illegible] bei konstant erhaltener übereinstimmender Temperatur den übereinstimmenden Druck auf einen zweiten, ebenfalls übereinstimmenden [illegible] erhöht. Der Kompressionskoefficient (Volumverminderung eines [illegible]meters in Folge Erhöhung des äusseren Drucks um 1 Atmo[illegible] beträgt z. B. für Aether bei 0° 0,00011; nach obigem Satze [illegible] bei übereinstimmenden Temperaturen für alle Flüssigkeiten [illegible] Drucke umgekehrt proportional sein. Für Chloroform [illegible] sich demgemäss zu $0,00011 \frac{36}{55} = 0,000072$ (55 bezw. [illegible] kritischer Druck des Chloroforms bezw. des Aethers) [illegible] sich dieser Werth auf die mit Aether von 0° über[illegible] Temperatur des Chloroforms, d. h. auf etwa 40°, weil [illegible] Temperatur des Aethers um $\frac{1}{7}$ ihres Betrages

vermehrt die des Chloroforms liefert. Die Beobachtung lieferte bei dieser Temperatur etwa 0,000076.

Eine überaus anschauliche Prüfung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verdankt man Amagat (Compt. rend. **123.** 30. 83, 1896). Zeichnet man für zwei Substanzen die Isothermen und nimmt als Einheit von Druck und Volumen ihre kritischen Werthe, so müssen die beiden Kurvenschaaren sich ineinander einordnen, d. h. ihr Gesammtbild muss so sein, als ob sie einer einzigen Substanz angehörten, oder es darf, mit anderen Worten, kein Schneiden zweier noch so benachbarten reduzirten Isothermen stattfinden. Ohne die kritischen Daten zu kennen, kann man dies in der Weise prüfen, dass man die gewöhnlichen (d. h. nicht reduzirten) Isothermen zweier Substanzen zeichnet und dann zusieht, ob es möglich ist, die Einheit von Druck und Volum bei der einen Substanz so zu ändern, dass ein Ineinanderreihen beider Isothermenschaaren ohne gegenseitiges Schneiden erzielt wird. Diese Aenderung des Maassstabes von Ordinate und Abscisse erreicht Amagat einfach in der Weise, dass er die eine Isothermenschaar auf die andere mit (nahe) parallelem Lichte projizirt; wenn man dann die Grösse des Bildes und gleichzeitig durch Drehung der zu projizirenden Zeichnung um zwei senkrechte Axen das Koordinatenverhältniss hinreichend ändert, so muss es möglich sein, eine Einordnung der projizirten Kurvenschaar in die der anderen Substanz zu erzielen.

Dieselbe Prüfung erreicht C. Raveau (Journ. de phys. [3] **6.** 432, 1897) auf folgende, ebenfalls höchst ingeniöse und noch einfachere Weise, indem er anstatt Druck und Volum die Logarithmen dieser Grössen als Koordinaten aufträgt; dann kann man die Maasseinheit von Druck und Volumen sehr einfach ändern, indem man zu den Logarithmen konstante Grössen addirt und es müssen demgemäss die so gezeichneten Isothermenschaaren zweier Substanzen sich durch einfaches Verschieben zum Einreihen ohne gegenseitiges Schneiden bringen lassen. Man prüft dies, indem man die eine Kurvenschaar auf durchsichtigem Papier zeichnet und auf der zweiten geeignet hin und her schiebt.

Amagat und Raveau finden beide übereinstimmend für eine Reihe Substanzen ($C_2H_4, CO_2, (C_2H_5)_2O$, Luft) ein ausgezeichnetes Ineinanderreihen der Kurvenschaaren, also eine vortreffliche Bestätigung der Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Um weiterhin zu prüfen, ob die von van der Waals gegebene spezielle Form der Funktion $f(\pi, \varphi, \vartheta) = 0$ sich der Wirklichkeit anpasst, zeichnet Raveau die eine Isothermenschaar nach der van der Waals'schen Gleichung, wobei wiederum anstatt $p$ und $v$ ihre Logarithmen als Koordinaten dienen. Es zeigt sich, dass diese Kurvenschaar sich nicht genau in diejenige der Kohlensäure oder des Acetylens einreihen lässt, ohne dass ein Schneiden der Kurven eintritt, das sich selbst auf ziemlich weit entfernte Isothermen erstreckt. Damit ist in Uebereinstimmung mit dem Früheren erwiesen, dass die spezielle Form der Gleichung von van der Waals nur eine Annäherung darstellt; im Allgemeinen wird sie natürlich um so grössere Abweichungen zeigen, je kleiner $v$ ist, je mehr also die Korrektionsglieder $b$ und $\frac{a}{v^2}$ in Betracht kommen.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände gilt übrigens, wie Meslin (Compt. rend. **116.** 135, 1893) bemerkt, für jede Zustandsgleichung, die, wie die van der Waals'sche Gleichung, ebensoviel Konstanten enthält, wie bestimmende Zustandsgrössen, nämlich drei (Druck, Volum, Temperatur), und die kritischen Erscheinungen umfasst. Es wird dann nämlich stets möglich sein, ganz analog wie es oben (S. 221) für die spezielle van der Waals'sche Form der Zustandsgleichung durchgeführt wurde, die drei Konstanten $a$, $b$, $R$ der allgemeinen Form

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0$$

zu bringen auf die Form

$$f(p, v, T, \pi_0, \varphi_0, \vartheta_0) = 0.$$

Da nun diese Gleichung unabhängig von den gewählten Maasseinheiten

gelten muss, es aber andererseits ohne neue Festsetzungen nicht möglich ist, von den drei Zustandsgrössen eine durch eine andere oder eine beliebige Kombination der anderen auszudrücken (vgl. S. 5 und 6), so folgt, dass sich vorstehende Gleichung auf die Form

$$f\left(\frac{p}{\pi}, \frac{v}{\varphi}, \frac{T}{\vartheta}\right) = 0$$

bringen lassen muss; ausser den drei reduzirten Zustandsgrössen kann diese Gleichung nur noch von der Natur der Substanz unabhängige Zahlenfaktoren enthalten. — Ueber einige Bedingungen, denen diese Gleichung gehorchen muss, vgl. Brillouin (Journ. de Phys. [3] **2.** 113, 1893).

**Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf.** Die ursprüngliche sowohl wie auch die reduzirte Zustandsgleichung darf, wie wiederholt betont, nur auf eine homogene, sei es flüssige, sei es gasförmige Substanz Anwendung finden; ihre Gültigkeit hört auf, sobald theilweise Verdampfung oder theilweise Kondensation des betrachteten Fluidums eingetreten ist, und dementsprechend sagt die Zustandsgleichung nichts darüber aus, wann die Substanz durch Verdampfung oder Kondensation unhomogen wird, d. h. Grössen, wie Dampfdruck, Siedetemperatur, Volum des gesättigten Dampfes oder der Flüssigkeit liegen zunächst ausserhalb des Bereiches ihrer Anwendbarkeit.

In der That, betrachten wir eine beliebige Isotherme, z. B. die in Fig. 18 S. 218 für 13,1° nach der van der Waals'schen Formel gezeichnete, so suchen wir vergebens nach einem irgendwie markirten Punkte, der uns den Beginn der Verflüssigung anzeigte; nur so viel wissen wir bereits aus dem Früheren, dass zum Dampfdruck $p_0$ drei Punkte der Kurve (nämlich $\alpha\gamma\varepsilon$) gehören müssen. Wohl aber lässt sich thermodynamisch ein einfacher Satz über die Lage der Geraden $\alpha\varepsilon$ ableiten. Wir können nämlich offenbar die Substanz aus dem durch den Punkt $\alpha$ in den durch den Punkt $\varepsilon$ charakterisirten Zustand auf zwei Wegen isotherm und reversibel überführen, einmal auf der Geraden $\alpha\varepsilon$, dann aber auch auf dem geschlängelten Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$. Die aufzuwendenden Arbeiten müssen nach S. 20 in beiden Fällen einander gleich sein, oder da diese durch den Ausdruck $\int_{v_0}^{v_0'} p\,dv$ gegeben sind, so muss das von den vier Geraden $\alpha v_0$, $v_0 v_0'$, $v_0'\varepsilon$, $\alpha\varepsilon$ begrenzte Rechteck dem von den erstgenannten drei Geraden und dem geschlängelten Kurvenstück $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$ begrenzten Flächenstück gleich sein. Dies verlangt aber, dass die Gerade $\alpha\varepsilon$ so gelegt wird, dass das von ihr und dem Kurvenstück $\alpha\beta\gamma$ begrenzte Flächenstück dem von ihr und dem Kurvenstück $\gamma\delta\varepsilon$ begrenzten Flächenstück gleich ist (Maxwell 1875, Clausius 1880). Freilich können wir diesen Beweis aus dem Grunde nicht für absolut zwingend ansehen, weil die Realisirung dieses Kreisprozesses unmöglich ist; immerhin aber wird der Satz durch diese Ueberlegung sehr wahrscheinlich gemacht. Es sei hier aber nochmals betont, dass so ein der ursprünglich rein kinetischen Theorie fremdes (rein thermodynamisches) Element hineinkommt.

Die Gleichheit der beiden beschriebenen Flächenstücke liefert eine neue von der Natur der Substanz unabhängige Beziehung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0,$$

in welcher $\pi$ den reduzirten Dampfdruck, $\vartheta$ die reduzirte Siedetemperatur, $\varphi_1$ und $\varphi_2$ die reduzirten Volume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bezeichnen. Auch diese Gleichung bringt ähnlich, wie die S. 222 abgeleitete, ein ungemein umfassendes Naturgesetz zum Ausdruck, eben weil sie verlangt, dass die Natur der Funktion $F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2)$ für alle Substanzen die gleiche sein soll.

Obwohl wir von der speziellen Natur dieser Funktion keinen Gebrauch machen werden, wollen wir sie doch ihrer allgemeinen Wichtigkeit willen kurz ableiten; die Gleichheit der beiden Flächenstücke verlangt

$$\int_{v_0'}^{v_0} p\,dv = p_0 (v_0 - v_0')$$

oder, indem wir der Zustandsgleichung zufolge

$$p = \frac{RT}{(v - b)} + \frac{a}{v^2}$$

setzen und integriren, wird

$$RT\,ln\,\frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p_0 (v_0 - v_0').$$

Dividiren wir beide Seiten durch $\pi_0 \varphi_0$, ersetzen nach S. 220 und 221 $R$, $a$ und $b$ durch die kritischen Daten und führen die reduzirten Drucke, Volume und Temperaturen ein, so wird obige Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1 \varphi_2}\right)(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{8}{3}\,\vartheta\,ln\,\frac{3\varphi_2 - 1}{3\varphi_1 - 1},$$

worin also

$$\pi = \frac{p_0}{\pi_0},\ \varphi_1 = \frac{v_0'}{\varphi_0},\ \varphi_2 = \frac{v_0}{\varphi_0},\ \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$$

die reduzirten Zustandsgrössen bedeuten und wodurch die Natur der oben erwähnten allgemeinen Funktion klargestellt ist.

Ausser der soeben begründeten Gleichung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

liefert die allgemeine Zustandsgleichung S. 222, angewandt einmal auf gesättigten Dampf, sodann auf die damit im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit zwei neue Relationen

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1^2}\right)(3\varphi_1 - 1) = 8\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_2^2}\right)(3\varphi_2 - 1) = 8\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Indem wir aus (1) bis (3) einmal $\pi$ und $\varphi_2$, sodann $\pi$ und $\varphi_1$, schliesslich $\varphi_1$ und $\varphi_2$ eliminiren, erhalten wir drei Gleichungen

$$\varphi_1 = f_1(\vartheta),\ \varphi_2 = f_2(\vartheta),\ \pi = f_3(\vartheta),$$

in denen die drei Funktionen $f_1(\vartheta)$, $f_2(\vartheta)$, $f_3(\vartheta)$ wiederum unabhängig von der betreffenden Natur der Substanz sind.

Zählen wir also die Temperatur in Bruchtheilen der kritischen, so sind die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes für alle Substanzen eine gleiche Temperaturfunktion, wenn wir die Volumina in Bruchtheilen des kritischen zählen und dasselbe gilt für die Volumina der Flüssigkeiten, sowie für die Dampfdrucke.

Diesen Satz können wir auch so ausdrücken: bei gleichen reduzirten Siedetemperaturen sind für alle Substanzen die Quotienten von spezifischem Volum des gesättigten Dampfes durch kritisches Volum, vom spezifischen Volum der Flüssigkeit durch kritisches Volum und schliesslich von Dampfdruck durch kritischen Druck gleich gross.

Natürlich müssen nach diesem Satze die reduzirten spezifischen Volumina der verschiedensten Substanzen von Dampf und Flüssigkeit auch dann dieselben sein, wenn man sie bei gleichen Bruchtheilen des kritischen Drucks mit einander vergleicht.

**Prüfung durch Young.** Diese Sätze sind neuerdings von S. Young[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen worden; leider gestattet es der Raum nicht, das gesammte in seiner Arbeit niedergelegte Zahlenmaterial mitzutheilen, welche als ein Beispiel einer sowohl experimentell, als rechnerisch gleich vollkommenen Untersuchung eines Problems um so grössere Beachtung verdient, als dies Problem eine fundamentale und allgemeine Bedeutung besitzt, wie wenige der gesammten Physik und Chemie.

Der Weg, den Young einschlug, bestand darin, dass er die spezifischen Volumina in flüssigem Zustande und im Zustande gesättigten Dampfes, sowie die Dampfdrucke verschiedener Substanzen mit den Werthen verglich, welche ein als Normalsubstanz gewählter Stoff in übereinstimmenden Zuständen lieferte. Als solcher empfahl sich das besonders gut untersuchte Fluorbenzol, dessen Daten, als einen wichtigen Ausgangspunkt für künftige Rechnungen, ich vollständig hersetze.

In der nachfolgenden Tabelle ist der Dampfdruck $p$ in Millimetern, die Molekularvolumina von gesättigtem Dampf $Mv_0$ und von Flüssigkeiten $Mv_0'$ sind in Kubikcentimetern gezählt. Die kritischen Daten der untersuchten Stoffe, soweit sie theils von Young allein, theils in Gemeinschaft mit Ramsay gemessen wurden, enthält die zweite auf folgender Seite befindliche Tabelle[2]):

---

[1]) Phil. Mag. **33.** 153 (1892).
[2]) Phil. Mag. [5] **34.** 505 (1892).

## Fluorbenzol.

Molekulargewicht $M = 95{,}8$.

| $T$ | $p$ | $M v_0$ | $M v_0'$ | Beobachtete Dampfdichte / Theoretische Dampfdichte |
|---|---|---|---|---|
| 272,27 | 20 | — | 91,47 | — |
| 289,3 | 50 | — | 93,20 | — |
| 303,9 | 100 | — | 94,92 | — |
| 320,25 | 200 | — | 96,80 | — |
| 338,75 | 400 | — | 99,05 | — |
| 358,1 | 760 | — | 101,59 | — |
| 367,3 | 1 000 | 22 000 | 102,90 | 1,037 |
| 382,0 | 1 500 | 15 000 | 105,10 | 1,056 |
| 393,25 | 2 000 | 11 400 | 107,00 | 1,073 |
| 410,4 | 3 000 | 7 680 | 110,03 | 1,107 |
| 423,8 | 4 000 | 5 785 | 112,64 | 1,138 |
| 434,85 | 5 000 | 4 634 | 114,98 | 1,166 |
| 444,25 | 6 000 | 3 857 | 117,06 | 1,193 |
| 452,8 | 7 000 | 3 298 | 119,14 | 1,217 |
| 460,4 | 8 000 | 2 871 | 121,19 | 1,247 |
| 473,6 | 10 000 | 2 265 | 125,04 | 1,300 |
| 484,95 | 12 000 | 1 862 | 128,80 | 1,349 |
| 499,7 | 15 000 | 1 447 | 134,64 | 1,431 |
| 519,7 | 20 000 | 1 009 | 145,08 | 1,600 |
| 536,0 | 25 000 | 733 | 158,40 | 1,818 |
| 544,5 | 28 000 | 601 | 169,35 | 2,011 |
| 550,0 | 30 000 | 516 | 179,40 | 2,206 |
| 555,0 | 32 000 | 440 | 193,0 | 2,450 |
| 559,55 | 33 912 | 270,4 | 270,4 | 3,79 |

## Kritische Daten.

| Substanz | Formel | Molekulargewicht | $\vartheta_0$ | $\pi_0$ | $\varphi_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Fluorbenzol | $C_6H_5F$ | 95,8 | 559,55 | 33 912 | 2,822 |
| Chlorbenzol | $C_6H_5Cl$ | 112,2 | 633 | 33 912 | 2,731 |
| Brombenzol | $C_6H_5Br$ | 156,6 | 670 | 33 912 | 2,059 |
| Jodbenzol | $C_6H_5J$ | 203,4 | 721 | 33 912 | 1,713 |
| Benzol | $C_6H_6$ | 77,84 | 561,5 | 36 395 | 3,293 |
| Kohlenstofftetrachlorid | $CCl_4$ | 153,45 | 556,15 | 34 180 | 1,799 |
| Zinnchlorid | $SnCl_4$ | 259,3 | 591,7 | 28 080 | 1,347 |
| Aether | $(C_2H_5)_2O$ | 73,84 | 467,4 | 27 060 | 3,801 |
| Methylalkohol | $CH_3OH$ | 31,93 | 513,0 | 59 760 | 3,697 |
| Aethylalkohol | $C_2H_5OH$ | 45,90 | 516,1 | 47 850 | 3,636 |
| Propylalkohol | $C_3H_7OH$ | 59,87 | 536,7 | 38 120 | 3,634 |
| Essigsäure | $CH_3COOH$ | 59,86 | 594,6 | 43 400 | 2,846 |

Die kritischen Volumina sind nicht direkt beobachtet, sondern nach der Regel von Cailletet und Mathias[1]) extrapolirt, wonach das arithmetische Mittel zwischen der Dichte des gesättigten Dampfes und der der Flüssigkeit mit der Temperatur linear abnimmt; extrapolirt man diesen Mittelwerth für die kritische Temperatur, so erhält man die kritische Dichte.

Die auf der nebenstehenden Seite abgedruckte Tabelle enthält einen Auszug aus den Berechnungen Young's. Die ersten drei Horizontalkolumnen enthalten den Vergleich der darüberstehenden Substanz mit Fluorbenzol bei korrespondirenden Temperaturen, die unter $\vartheta$ verzeichnet sind, während unter $T$ sich die absoluten Temperaturen des Fluorbenzols befinden; und zwar enthält die erste Kolumne das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes der Substanz, dividirt durch das des Fluorbenzols; die zweite das Molekularvolumen der flüssigen Substanz, dividirt durch das des Fluorbenzols, die dritte den Dampfdruck der Substanz, dividirt durch den des Fluorbenzols. Die vierte Kolumne enthält die Siedetemperaturen der Substanz beim reduzirten Druck $\pi$, dividirt durch die des Fluorbenzols, die sich auf den gleichen reduzirten Druck bezieht, während unter $p$ die wirklichen Dampfdrucke des Fluorbenzols sich befinden.

Beispielsweise beträgt das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Alkohol bei der absoluten Temperatur $T = 338{,}75$ 45700 ccm; die reduzirte Temperatur beträgt somit

$$\vartheta = \frac{338{,}75}{516{,}1} = 0{,}656,$$

indem 516,1 die kritische Temperatur des Alkohols bezeichnet. Die übereinstimmende Temperatur des Fluorbenzols beträgt

$$T = 559{,}55\ \vartheta = 367{,}3^0;$$

in der Tabelle S. 229 findet sich das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Fluorbenzol bei dieser Temperatur 22000, und der Quotient somit

$$\frac{45700}{22000} = 2{,}076,$$

welche Zahl wir in der That als zu $\vartheta = 0{,}656$ gehörig in der ersten Reihe der ersten Kolumne unter $C_2H_5OH$ verzeichnet finden.

Aus der Betrachtung der Tabelle S. 231 geht nun hervor, dass, was zunächst die Vergleichung bei übereinstimmenden Temperaturen anlangt, für die drei Halogenderivate des Benzols die Forderungen der Theorie sehr gut zutreffen, wie die Konstanz der Vertikalreihen zeigt, dass aber für Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid und Aether die in einer Vertikalreihe jeder einzelnen Kolumne verzeichneten Zahlen nicht konstant sind, wie es sein sollte, sondern regelmässige Ab- oder Zunahme erkennen lassen, und dass bei Essigsäure

[1]) Compt. rend. **102.** 1202 (1886).

| $T$ $C_6H_5F$ | $\vartheta$ | $C_6H_5F$ | $C_6H_5Cl$ | $C_6H_5Br$ | $C_6H_5J$ | $C_6H_6$ | $CCl_4$ | $SnCl_4$ | $(C_2H_5)_2O$ | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | $C_3H_7OH$ | $CH_3COOH$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Korrespondirende Temperatur. Molekularvolumen des Dampfes** | | | | | | | | | | | | | |
| 367,3 | 0,656 | 1,000 | 1,118 | 1,174 | 1,272 | 0,842 | 0,828 | 1,336 | 1,101 | 1,244 | 2,076 | 2,678 | 0,894 |
| 410,4 | 0,733 | " | 1,150 | 1,201 | 1,293 | 0,885 | 0,895 | 1,316 | 1,083 | 0,945 | 1,414 | 1,714 | 0,818 |
| 460,4 | 0,822 | " | 1,143 | 1,189 | — | 0,923 | 0,938 | 1,300 | 1,054 | 0,729 | 1,028 | 1,216 | 0,745 |
| 519,7 | 0,928 | " | — | — | — | 0,926 | 0,977 | 1,262 | 1,030 | 0,572 | 0,763 | 0,943 | 0,681 |
| 559,55 | 1,000 | " | — | — | — | 0,940 | — | — | — | — | — | — | 0,631 |
| **Korrespondirende Temperatur. Molekularvolumen der Flüssigkeit** | | | | | | | | | | | | | |
| 272,25 | 0,486 | 1,000 | 1,1247 | 1,1802 | 1,2761 | 0,9457 | — | 1,2657 | — | — | — | — | 0,6215 |
| 358,1 | 0,639 | " | 1,1238 | 1,1805 | 1,2782 | 0,9487 | 1,0273 | 1,2744 | 1,0297 | 0,4136 | 0,5971 | 0,7748 | 0,6198 |
| 410,4 | 0,733 | " | 1,1236 | 1,1793 | 1,2777 | 0,9489 | 1,0280 | 1,2775 | 1,0279 | 0,4087 | 0,5895 | 0,7661 | 0,6191 |
| 460,4 | 0,822 | " | 1,1249 | 1,1824 | — | 0,9481 | 1,0257 | 1,2797 | 1,0302 | 0,4048 | 0,5861 | 0,7633 | 0,6171 |
| 519,7 | 0,928 | " | — | — | — | 0,9499 | 1,0281 | 1,2918 | 1,0357 | 0,4047 | 0,5859 | 0,7711 | 0,6204 |
| 559,55 | 1,000 | " | — | — | — | 0,9400 | — | — | — | — | — | — | 0,6310 |
| **Korrespondirende Temperatur. Dampfdruck** | | | | | | | | | | | | | |
| 272,25 | 0,486 | 1,000 | 0,998 | 0,987 | 0,985 | 1,338 | 1,460 | 0,706 | — | — | — | — | 0,476 |
| 358,1 | 0,639 | " | 1,005 | 0,998 | 0,998 | 1,200 | 1,206 | 0,778 | 0,740 | 0,678 | 0,409 | 0,323 | 0,708 |
| 410,4 | 0,733 | " | 0,993 | 0,988 | 0,997 | 1,144 | 1,117 | 0,805 | 0,761 | 0,966 | 0,681 | 0,573 | 0,859 |
| 460,4 | 0,822 | " | 1,000 | 1,007 | — | 1,114 | 1,066 | 0,821 | 0,785 | 1,259 | 0,962 | 0,810 | 1,008 |
| 519,7 | 0,928 | " | 1,007 | — | — | 1,088 | 1,029 | 0,828 | 0,804 | 1,583 | 1,253 | 1,028 | 1,190 |
| 559,55 | 1,000 | " | — | — | — | 1,073 | 1,008 | 0,828 | 0,798 | 1,762 | 1,411 | 1,124 | 1,280 |
| **Korrespondirender Druck. Siedetemperatur** | | | | | | | | | | | | | |
| $p$ $C_6H_5F$ | $\pi$ | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 0,0006 | 1,000 | 1,1315 | 1,1985 | 1,2902 | 0,9890 | 0,9699 | 1,0679 | — | 1,0127 | 1,0494 | 1,0997 | 1,1278 |
| 760 | 0,0023 | " | 1,1307 | 1,1980 | 1,2889 | 0,9932 | 0,9774 | 1,0633 | 0,8411 | 0,9859 | 1,0061 | 1,0432 | 1,1151 |
| 3 000 | 0,0885 | " | 1,1321 | 1,1988 | 1,1890 | 0,9963 | 0,9826 | 1.0607 | 0,8394 | 0,9667 | 0,9801 | 1,0117 | 1,1045 |
| 8 000 | 0,2360 | " | 1,1315 | 1,1965 | — | 0,9987 | 0,9864 | 1,0585 | 0,8370 | 0,9485 | 0,9577 | 0,9904 | 1,0905 |
| 20 000 | 0,5900 | " | 1,1300 | — | — | 1,0015 | 0,9910 | 1,0574 | 0,8343 | 0,9260 | 0,9347 | 0,9690 | 1,0718 |
| 33 912 | 1,0000 | " | — | — | — | 1,0035 | 0,9939 | 1,0575 | 0,8353 | 0,9168 | 0,9223 | 0,9592 | 1,0626 |

und den drei Alkoholen die Abweichungen noch viel grösser, und allein für die Molekularvolume im flüssigen Zustande die Forderungen der Theorie befriedigend erfüllt sind. Der Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmenden Drucken liefert, wiederum mit Ausnahme der zuletzt genannten Substanzen, sehr gute Resultate. Dass übrigens beim Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmendem Druck die Quotienten weniger schwanken, als wenn man die Dampfdrucke bei übereinstimmenden Temperaturen vergleicht, ist leicht erklärlich; da die Drucke etwa im Verhältniss von 16000 : 1 abnehmen, wenn die reduzirte Temperatur $\vartheta$ von 1 auf etwa 0,5 sinkt, so müssen Ungenauigkeiten der Theorie viel deutlicher sich zeigen, wenn man die Quotienten der Drucke, als wenn man die der Temperaturen bildet.

Aus den Gleichungen S. 222 berechnet sich das kritische Volum

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \cdot \frac{(1+a)\,(1-b)}{\pi_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{273}.$$

Wählen wir, wie früher, als Einheit des Volums dasjenige, welches 1 g Substanz als Gas unter Atmosphärendruck und bei 0° einnehmen würde, so sind $a$ und $b$ Grössen, die neben der Einheit zu vernachlässigen sind; würde das Gas bis zum kritischen Punkt sich wie ein ideales Gas verhalten, so würde sein spezifisches Volum beim kritischen Punkte, d. h. bei der Temperatur $\vartheta_0$ und dem Drucke $\pi_0$,

$$\frac{1}{\pi_0}\,\frac{\vartheta_0}{273}$$

betragen; wir finden also für jede Substanz die wirkliche kritische Dampfdichte $= \frac{8}{3}$ der theoretischen (d. h. der nach Avogadro's Regel berechneten).

Dieser Satz bewährt sich insofern, als Young[1]) in der That (abgesehen von den Alkoholen und der Essigsäure) den S. 229 mitgetheilten Werthen des kritischen Volums zu Folge die kritische Dampfdichte als ein für die untersuchten Substanzen gleiches Vielfaches der theoretischen fand; nur war sie nicht $\frac{8}{3}$ (= 2,67), sondern 3,7 bis 3,8mal so gross, wie die theoretische. Allgemein ist recht genau bei übereinstimmenden Drucken (weniger genau bei übereinstimmenden Temperaturen) das Verhältniss der beobachteten zur berechneten Dampfdichte gleich gross; für Fluorbenzol sind die Quotienten aus S. 229 berechnet.

In einer weiteren ausführlichen Arbeit haben Young und Thomas (Trans. Chem. Soc. [illegible]) das Verhalten einer Reihe Ester untersucht. In der folgenden Tabelle sind die reduzirten Temperaturen und Volumina für diese, wie für die früher untersuchten Substanzen zusammengestellt, die zum reduzirten [illegible]

1) Phil. Mag. (5) 34, 507 (1892).

| Substanzen | Reduzirte Zustandsgrössen (S. 227) | | |
|---|---|---|---|
| | $\vartheta$ | $\varphi_1$ | $\varphi_2$ |
| Methylformiat . . . . . . . | 0,7348 | 0,4007 | 29,4 |
| Aethylformiat . . . . . . . | 0,7385 | 0,4004 | 29,6 |
| Methylacetat . . . . . . . | 0,7445 | 0,3992 | 30,2 |
| Propylformiat . . . . . . . | 0,7430 | 0,4010 | 29,4 |
| Aethylacetat . . . . . . . | 0,7504 | 0,4006 | 30,3 |
| Methylpropionat . . . . . . | 0,7485 | 0,4006 | 29,6 |
| Propylacetat . . . . . . . | 0,7541 | 0,3994 | 29,75 |
| Aethylpropionat . . . . . . | 0,7540 | 0,3996 | 30,05 |
| Methylbutyrat . . . . . . . | 0,7522 | 0,4005 | 29,5 |
| Methylisobutyrat . . . . . . | 0,7502 | 0,4021 | 29,2 |
| Methylalkohol . . . . . . . | 0,7734 | 0,3949 | 34,2 |
| Aethylalkohol . . . . . . . | 0,7794 | 0,4047 | 32,1 |
| Propylalkohol . . . . . . . | 0,7736 | 0,4028 | 31,1 |
| Essigsäure . . . . . . . . | 0,7624 | 0,4106 | 25,5 |
| Aethyläther . . . . . . . . | 0,7371 | 0,4044 | 28,2 |
| Fluorbenzol . . . . . . . . | 0,7334 | 0,4067 | 28,4 |
| Chlorbenzol . . . . . . . . | 0,7345 | 0,4046 | 28,65 |
| Brombenzol . . . . . . . . | 0,7343 | 0,4041 | 28,4 |
| Jodbenzol . . . . . . . . | 0,7337 | 0,4042 | 28,45 |
| Benzol . . . . . . . . . | 0,7282 | 0,4053 | 28,2 |
| Kohlenstofftetrachlorid . . . . | 0,7251 | 0,4072 | 27,4 |
| Zinnchlorid . . . . . . . . | 0,7357 | 0,4021 | 28,1 |

Innerhalb der einzelnen Gruppen stimmt das Theorem der übereinstimmenden Zustände für die Flüssigkeitsvolume $\varphi_1$ ausgezeichnet, für die Temperaturen $\vartheta$ und Dampfvolume $\varphi_2$ ziemlich. — Der Vergleich der reduzirten Zustandsgrössen des Isopentans mit denen des Benzols fiel ganz im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände aus (Young, Proc. Phys. Soc. London 1894—95, p. 602).

Die S. 227 entwickelte spezielle Form der Zustandsgleichung für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf stimmt mit den Beobachtungen gar nicht überein (vgl. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 2), ein weiterer Beweis (vgl. S. 225), dass die spezielle Form der van der Waals'schen Zustandsgleichung für die Materie in stärker komprimirtem Zustande wohl qualitativ, aber nicht numerisch stimmt.

**Wärmeinhalt von komprimirten Gasen und von Flüssigkeiten.** Wir wollen uns schliesslich noch davon Rechenschaft geben, wie im Sinne der kinetischen Theorie von van der Waals gewisse, den Wärmeinhalt gasförmiger und flüssiger Stoffe betreffende Fragen zu beantworten sind. Sehen wir von der gegen den äusseren Druck geleisteten Arbeit ab, deren kalorisches Aequivalent sich ja in jedem Falle leicht und genau ermitteln lässt, so wird bei Gasen, wie bei Flüssigkeiten zugeführte Wärme einerseits die lebendige

Kraft der Moleküle erhöhen, andrerseits dadurch, dass gleichzeitig in Folge der thermischen Ausdehnung die Moleküle von einander entfernt werden, gegen die Molekularkräfte eine gewisse Arbeit leisten. Da nun letztere sehr stark mit der Verdichtung zunehmen, so muss dieser Betrag bei Flüssigkeiten viel grösser sein, als bei Gasen, bei welchen letzteren er sogar, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, unmerklich ist, und hierdurch erklärt sich denn auch die ganz allgemeine Erscheinung, dass die spezifische Wärme einer Flüssigkeit stets grösser ist, als die ihres Dampfes (S. 62). Würde man eine Flüssigkeit während der Erwärmung auf konstantem Volumen erhalten, so müsste (vorausgesetzt, das die Theorie von van der Waals auf sie streng anwendbar ist), ihre spezifische Wärme ebensogross sein, wie die ihres Dampfes, natürlich letztere ebenfalls bei konstantem Volum genommen. Die gleiche Schlussfolgerung gilt für komprimirte Gase; hier fanden Mallard und Le Chatelier in der That (S. 48), dass selbst bis zu Drucken von 6000—7000 Atmosphären die spezifische Wärme bei konstantem Volum vom Volum unabhängig war. Erwärmt man flüssiges Wasser in der Nähe von 4°, so ändert sich bekanntlich sein Volum nicht; dass trotzdem die spezifische Wärme im flüssigen Zustande viel grösser ist als im gasförmigen, bietet eine Ausnahme, die ebensowenig aus der Theorie von van der Waals zu erklären ist, wie die gesammten Dichteanomalien dieser Substanz.

Hingegen spricht folgendes Resultat, wie mir scheint, schlagend zu Gunsten obiger Folgerung. Aus der S. 58 abgeleiteten Gleichung

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

folgt für

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = 0, \; p = A\,T - B,$$

wenn wir mit $A$ und $B$ zwei Integrationskonstanten bezeichnen. Thatsächlich fanden Ramsay und Young[1]), dass der Druck einer auf konstantem Volum erhaltenen, flüssigen oder gasförmigen Substanz linear mit der Temperatur variirt, oder dass mit anderen Worten die Isochoren (Kurven, die angeben, wie bei konstantem Volum der Druck variirt) gerade Linien sind. Uebrigens kann man letzteres Resultat auch der Zustandsgleichung (S. 212) direkt entnehmen, in dem wir sie in der Form

$$p = \frac{R}{v - b}\,T - \frac{a}{v^2}$$

schreiben; es ist also

$$A = \frac{R}{v - b} \text{ und } B = \frac{a}{v^2}.$$

Wie wir S. 51 sahen, erscheint bei Kompression eines idealen Gases die geleistete Arbeit in seinem Innern als Wärme; bei stärkerer

---

[1]) Zeitschr. physik. Chemie **1.** 433 (1887), **3.** 49. 63 (1889).

Kompression wird auch dies Gesetz, wie die anderen Gasgesetze, ungenau und es bietet eine interessante Frage, wie im Lichte der Theorie von van der Waals diese Abweichungen aufzufassen sind.

Die Beantwortung ist einfach; bei Annäherung der Moleküle durch die Kompression leistet ihre gegenseitige Anziehung eine gewisse Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheint und somit es bedingt, dass bei der Kompression eine grössere Wärmemenge entwickelt wird, als der aufgewandten Arbeit entspricht. Das Maass dieser Anziehungskräfte ist der Molekulardruck

$$K = \frac{a}{v^2};$$

die bei der Kompression vom Volum $v_1$ auf $v_2$ in Folge jener Kräfte entwickelte Wärme beträgt also

$$\int_{v_1}^{v_2} K\,dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2}\,dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right).$$

Dilatirt sich ein Gas ohne Leistung äusserer Arbeit, indem es z. B. in ein Vakuum einströmt, so muss obige Wärmemenge absorbirt werden. Thatsächlich konnte van der Waals[1]) durch Berechnung der von Joule und Thomson mit Luft und Kohlensäure angestellten Versuche obige Formel quantitativ bewahrheiten.

Auch über die Verdampfungswärme liefert die Theorie Aufschluss; zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, dass sie beim kritischen Punkt auf Null herabsinken muss, weil hier jeder Unterschied zwischen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf aufhört. Eine experimentelle Bestätigung fand dieser Satz durch die Messungen, die Mathias[2]) an Kohlensäure und Stickoxydul anstellte; derselbe folgt übrigens auch mit Nothwendigkeit der Clausius'schen Formel

$$l = T\frac{dp}{dT}(v_0 - v_0'),$$

die beim kritischen Punkt wegen $v_0 = v_0'$, ebenfalls $l = o$ liefert.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und mit Bakker[3]) (1888) die Verdampfungswärme aus den Molekularkräften berechnen. Kondensirt sich ein Gas ohne Zufuhr äusserer Arbeit, so leisten die Molekularkräfte die oben berechnete Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheinen muss; berechnen wir letztere nach S. 62 für eine g-Molekel, so ergiebt sich

$$\lambda - p(v_0 - v_0') = a\left(\frac{1}{v_0'} - \frac{1}{v_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin $v_0'$ das Volum der g-Molekel im flüssigen, $v_0$ dasjenige im gasförmigen Zustande bedeutet. Verglichen mit der S. 227 abgeleiteten Gleichung

---

[1]) Kontinuität etc. S. 114 ff.

[2]) Ann. chim. phys. [6] **21.** 69 (1890).

[3]) Vgl. darüber Bakker, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 519 (1895).

$$R\,T\,ln\,\frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p\,(v_0 - v_0') \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wird ferner

$$\lambda = R\,T\,ln\,\frac{v_0 - b}{v_0' - b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus den kritischen Daten berechnet sich nach S. 222

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,\vartheta_0^{\,2}}{\pi_0};$$

handelt es sich um die Verdampfungswärme beim Siedepunkt, so ist $v_0$ sehr gross im Verhältniss zu $v_0'$ und daher ebenso $\frac{1}{v_0'}$ im Verhältniss zu $\frac{1}{v_0}$ und wir finden für die molekulare Verdampfungswärme aus (1):

$$\lambda = \frac{27}{64}\,\frac{R^2\,\vartheta_0^{\,2}}{\pi_0\,v_0'} + R\,T.$$

Für Benzol ist

$$\vartheta_0 = 561^0,\ \pi_0 = 48 \text{ Atm.},\ v_0' = 0{,}096 \text{ Lit.},\ T = 273 + 80;$$

setzen wir $R = 0{,}0821$, so erhalten wir $\lambda$ in Literatmosphären (S. 52); nehmen wir durch Multiplikation mit 24,25 die Reduktion auf cal. vor, so wird $\lambda = 5413$ anstatt 7200 cal. Diese Forderung der Theorie stimmt also ebenfalls nur mit grober Annäherung, aber gerade hier liegt es vielleicht besonders nahe, die Abweichung auf eine theilweise Bildung von komplexen Molekülen bei der Kondensation zurückzuführen, die auf die Verdampfungswärme vergrössernd einwirken muss. Immerhin ist es nicht ganz ohne Interesse, dass man aus den kritischen Daten die Verdampfungswärme so einfach wenigstens annähernd berechnen kann, und dass im Einklang mit der Erfahrung die Formel eine allmähliche Abnahme bis zum kritischen Punkt ergiebt, woselbst sie auf Null herabsinkt.

Aehnlich findet sich für

| | | | |
|---|---|---|---|
| Aether . . . . . . | $\lambda = 4600$ | anstatt | 6640 beim Siedepunkt |
| Tetrachlorkohlenstoff . | $\lambda = 5250$ | " | 7100 " " |
| Zinntetrachlorid . . | $\lambda = 6270$ | " | 7900 " " |
| Aethylalkohol . . . | $\lambda = 5640$ | " | 10500 bei 0° |
| Aethylacetat . . . . | $\lambda = 5500$ | " | 9000 " " |

In allen Fällen giebt der Versuch also höhere Werthe, als die Theorie verlangt.

Es scheint, als ob die Gleichung (3), die oben durch Kombination der kinetisch unmittelbar begründeten Formel (1) mit der thermodynamisch erhaltenen Gleichung (2) erhalten wurde, sich ebenfalls rein kinetisch gewinnen lässt; vgl. darüber W. Voigt, Gött. Nachr. 1897, Heft 3.

**Kritik der Ergebnisse.** Durch das oben mitgetheilte Zahlenmaterial ist erwiesen, dass die Sätze von van der Waals gegenüber einer strengen Prüfung an der Erfahrung nicht bestehen, sondern dass,

so gut sie qualitativ das Verhalten flüssiger und gasförmiger Stoffe erklären, doch unzweifelhafte numerische Abweichungen zwischen Theorie und Versuch vorliegen.

Es fragt sich nun, ob dieselben derart sind, dass die ganze Theorie aufzugeben ist, oder ob es möglich sein wird, von den beobachteten Abweichungen sich durch eine Abänderung oder Fortbildung der Theorie Rechenschaft zu geben. Die Entscheidung kann keinen Augenblick zweifelhaft sein; die Erfolge der Theorie sind so unleugbar, das Gebiet der Erscheinungen, das sie zu beherrschen beansprucht, so ausgedehnt, dass es eine im höchsten Maasse dankbare Aufgabe sein würde, den Abweichungen nachzugehen und sorgfältig zu prüfen, nach welchen Seiten hin eine Umgestaltung oder Erweiterung der Theorie unerlässlich ist. Die Untersuchung der Abänderung, welche an den Gasgesetzen anzubringen war, damit sie den Thatsachen besser sich anpassten, führte van der Waals zu seinen bewundernswerthen Entdeckungen; sollte nicht vielleicht der Wunsch, den Gesetzen von van der Waals nun wiederum eine grössere Genauigkeit zu verleihen, von ebenso überraschenden und unerwarteten Erfolgen gekrönt werden?

In der That drängt sich alsbald eine Vermuthung auf, dass häufig ein Umstand die Abweichungen bedingt, von dem schon wiederholt die Rede war. Es wurde nämlich bereits mehrfach betont, dass sämmtlichen Entwicklungen von van der Waals die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass weder bei der Kompression noch bei der Verflüssigung von Gasen eine Aenderung des Molekularzustandes stattfindet. Diese Voraussetzung ist nun bei Stoffen, wie Essigsäure, sicherlich nicht erfüllt; vielmehr werden wir in diesem und in dem folgenden Buche viele Thatsachen kennen lernen, die dafür sprechen, dass mit der Verdichtung und Temperaturerniedrigung des Essigsäuredampfes eine immer zunehmende Bildung von Doppelmolekülen verknüpft ist, die im Sinne der Gleichung

$$2\,CH_3COOH = (CH_3COOH)_2$$

sich vollzieht. Es scheinen mancherlei Gründe dafür zu sprechen, dass eine derartige Aenderung des Molekularzustandes, die in einer Bildung von doppelten oder selbst mehrfachen Molekülen bestehen kann, viel häufiger stattfindet, als man für gewöhnlich annimmt, und es ist daher sehr nahe liegend, dass man, wie es auch Young thut, nicht nur bei der Essigsäure, sondern auch bei den Alkoholen das abweichende Verhalten, das diese Stoffe gegenüber den Forderungen der Theorie aufweisen, auf eine derartige Bildung, resp. Zerfall von komplexen Molekülen zurückführt. Wenn es gelänge, jene Abweichung quantitativ aus dem Grade der Polymerisation der Moleküle zu erklären und so nachzuweisen, dass jene Abweichungen eben nur scheinbare sind, insofern, als sie durch einen Umstand hervorgerufen werden, der bisher ausserhalb des Bereiches der Theorie lag, so würde dies nicht nur einen Erfolg bedeuten, der sich denen von van der Waals würdig an die Seite stellte, sondern es würde gleichzeitig die Wissenschaft

einen neuen, bedeutungsvollen Schritt in das Gebiet der Molekulartheorie gethan haben, welcher uns den Molekularzustand der Flüssigkeiten enthüllte.

Die bisherigen Resultate der Prüfung der Theorie von van der Waals lassen sich wohl in folgender Weise präcisiren. Die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

gilt exakt nur für nicht zu stark komprimirte Gase, sie versagt bereits in der Nähe des kritischen Punktes. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände, das ja nicht an die spezielle Form obiger Zustandsgleichung gebunden ist, gilt in weiter Ausdehnung, insbesondere erlaubt es auch, das Volumen von Flüssigkeiten, also auch ihre thermische Dilatation und ihre Kompressibilität, recht genau zu ermitteln. Erheblich weniger gut stimmt dies Theorem bei der numerischen Berechnung der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf (Druck und Volumen des gesättigten Dampfes). Es liegt die Vermuthung nahe, dass gerade hier eine, wenn auch nur geringfügige, Polymerisation der Moleküle von grosser Bedeutung ist. Sollte sich diese Annahme bestätigen und durchführen lassen, so würde das Theorem der übereinstimmenden Zustände den Rang eines exakten Naturgesetzes erhalten. Ob sich die Zustandsgleichung überhaupt in geschlossener Form exakt darstellen liesse, würde auch dann noch eine offene Frage bleiben; aber nach S. 225 ist keine Zustandsgleichung mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände verträglich, wenn sie mehr als drei spezifische Konstanten enthält.

**Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes.** Die Versuche, in die Konstitution der festen Körper mittels molekulartheoretischer Betrachtungen einzudringen, befinden sich noch in den ersten Anfängen. Die Annahme, nach der die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional und von der Natur des Moleküls unabhängig sein soll, wird sich möglicher Weise wie bei den Gasen und Flüssigkeiten auch hier durchführen lassen; nur liegt die Vermuthung nahe, dass die Wärmebewegung der Moleküle fester Körper in einer Schwingung um eine bestimmte Gleichgewichtslage besteht, in welcher sie durch die Kohäsionskräfte festgehalten werden, und dass nicht jedes einzelne Molekül, wie bei den Gasen und Flüssigkeiten, seinen Ort fortwährend wechseln kann. Auf diesem Wege werden in der That die Eigenthümlichkeiten des festen Aggregatzustandes verständlich.

Zugeführte Wärme wird hiernach in dreierlei Weise wirksam sein: 1. sie wird die lebendige Kraft der Moleküle und der Atome im Moleküle erhöhen; 2. sie wird Arbeit gegen die Kohäsionskräfte leisten; 3. sie wird Arbeit gegen den äusseren Druck leisten; wegen der geringen Volumänderung der starren Körper beim Erwärmen wird allerdings der dritte Antheil und vielleicht auch der zweite zu vernachlässigen sein. Ueber Versuche, auf Grund der obigen Annahme und noch anderer Voraussetzungen weiter vorzudringen, kann hier Näheres nicht berichtet werden[1]).

---

[1]) Vgl. Boltzmann, Wiener Sitzungsber. **63.** II. 732 (1871); Mousson, Physik. **2.** 120 (1880); Guldberg, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 231 (1887).

**Kinetische Theorie von Gemischen.** Wir haben bei unseren bisherigen molekulartheoretischen Betrachtungen stets eine chemisch einheitliche Substanz vor Augen gehabt, eine Substanz also, die aus lauter gleichartigen Molekülen besteht. Es erhebt sich nun die Frage, wie die früheren Betrachtungen zu modifizieren sind, wenn es sich um ein Gemisch handelt. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden; die verschiedenartigen Moleküle des Gemisches können auf einander chemisch einwirken, oder aber sie verhalten sich gegen einander indifferent. Im ersteren Falle ist zu beachten, dass sich der chemische Gleichgewichtszustand, der sich im Gemische herstellt, im allgemeinen mit Druck, Volumen und Temperatur ändern wird; ein derartiges Gemisch ist z. B. der Dampf von Essigsäure, der theils aus doppelten, theils aus normalen Molekülen besteht, deren Verhältniss je nach den äusseren Bedingungen wechselt. In der Verwandtschaftslehre werden wir uns mit solchen Gemischen ausführlich zu beschäftigen haben; die nachfolgenden Bemerkungen sollen sich demgemäss nur auf aus chemisch indifferenten Molekülen bestehende Gemische beziehen.

Auf ein derartiges homogenes, sei es flüssiges, sei es gasförmiges Gemisch ist nun die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

offenbar ohne weiteres zu übertragen. Thatsächlich ist sie denn auch ebenso gut auf stark komprimirte atmosphärische Luft, wie auf ein einheitliches Gas anwendbar; nur die Bedeutung der konstanten $a$ und $b$ ist eine etwas andere, wie bei reinen Substanzen, und ihre Grösse ändert sich mit dem Mengenverhältniss des Gemisches.

Van der Waals (Zeitschr. physik. Chem. **5.** 134, 1890) giebt für die Berechnung der Konstanten $a_x$ und $b_x$ eines Gemisches, das aus $1-x$ Molen der einen und $x$ Molen der anderen Komponente zusammengesetzt ist, die Gleichungen

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$$
$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2.$$

$a_1$ und $b_1$ sind die Konstanten für den ersten, $a_2$ und $b_2$ für den zweiten Stoff, $a_{12}$ ist die Attraktionskonstante zwischen den beiden, $b_{12}$ die Volumkonstante für die Kombination. Für $b_{12}$ gilt die Gleichung:

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}\left\{\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right\}.$$

Hiernach liessen sich die Eigenschaften der Gemische aus denen der Komponenten mit Hülfe einer einzigen neuen Konstanten, der Attraktionskonstanten, berechnen.

Wesentlich anders wird bei Gemischen die Behandlung der Frage nach der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, weil im allgemeinen im Gegensatze zu den einheitlichen Substanzen die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf (S. 109) eine verschiedene ist. Wir sahen bereits S. 226, dass jene Frage sich nicht einmal bei einheitlichen Substanzen bisher rein kinetisch hat behandeln lassen; noch viel weniger ist dies natürlich bei Gemischen der Fall, und so ist denn die

soeben citirte Arbeit von van der Waals trotz des Titels „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht", eine ausgesprochene thermodynamische Studie, deren Besprechung nicht in dies Kapitel gehört. Erwähnt sei nur noch, dass neben der Untersuchung der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf bei Gemischen die Frage nach der Koexistenz von verschiedenen zusammengesetzten Flüssigkeiten (gegenseitig gesättigten Lösungen) entsteht [1]).

**Kinetische Theorie der Lösungen.** In dem letzten Kapitel des ersten Buches haben wir von der Erfahrungsthatsache Kenntniss genommen, dass auf einen gelösten Stoff die Gasgesetze anwendbar seien und dass eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustande der Materie in verdünnter Lösung und als Gas bestehe. Es liegt nun sehr nahe, diese Analogie auch auf den Molekularzustand zu übertragen und insbesondere bietet sich die Auffassung dar, dass der osmotische Druck einer Lösung wie der Gasdruck kinetischer Natur, also eine Folge des Anpralls der Moleküle des gelösten Stoffes gegen die halbdurchlässige Wand sei. Derartige (übrigens mehr vorläufige) Versuche, die Gesetze der verdünnten Lösungen ohne Zuhülfenahme der Thermodynamik unmittelbar aus dem Spiel der Molekularkräfte und der Molekularbewegungen herzuleiten, sind von Boltzmann [2]), Riecke [3]) und Lorentz [4]) gemacht worden.

Von jedem der genannten Forscher wird die Annahme eingeführt, dass die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der in Lösung befindlichen Moleküle ebenso gross ist, wie bei den Molekülen eines Gases, dessen Temperatur derjenigen der Lösung gleich ist. Diese Annahme liegt um so näher, als sie bereits auf die Flüssigkeiten durch die Theorie von van der Waals mit Erfolg übertragen worden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes sind nach Boltzmann ausser den Wechselwirkungen zwischen Wand und den anprallenden Molekülen, die bereits bei Ableitung des Gasdrucks zu berücksichtigen sind, ausserdem noch die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen; aber in welcher Weise dies zu geschehen hat, darüber einleuchtende und mit der Erfahrung stimmende Annahmen aufzustellen, dürfte die schwierige Aufgabe sein, deren befriedigende Lösung wohl erst von der Zukunft zu erwarten ist. Boltzmann gelangt unter der Annahme, dass einerseits die Distanz zweier benachbarten Salzmolekülcentra gegen die zweier benachbarten Flüssigkeitsmolekülcentra sehr gross und dass andrerseits der Raum der Flüssigkeit, welcher durch die Anwesenheit der Moleküle des gelösten Stoffes modifizirt wird, klein ist gegen den Gesammtraum der

---

[1]) Vgl. hierzu die wichtigen neueren Arbeiten von van Kuenen, insbesondere Zeitschr. physik. Chem. **24.** 667 (1897).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 474 (1890), **7.** 88 (1891).

[3]) Ibid. **6.** 564. [4]) Ibid. **7.** 36.

Flüssigkeit, zu dem Endresultate, dass der osmotische Druck, welchen ein gelöster Stoff auf eine semipermeable Wand ausübt, dem entsprechenden Gasdruck gleich ist. Lorentz macht die Annahme, dass der gelöste Stoff seitens des Lösungsmittels eine Anziehung erfährt, die gleich und entgegengesetzt der Kraft ist, die auf die verdrängte Menge Flüssigkeit wirken würde, und Riecke geht von der Vorstellung aus, dass die Anzahl der Zusammenstösse, welche zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes stattfinden, gegenüber der Anzahl Zusammenstösse mit den Molekülen des Lösungsmittels verschwindet, woraus sie den gleichen Satz ableiten.

Boltzmann und Riecke weisen beide darauf hin, dass man auf diesem Wege für die Diffusion gelöster Stoffe, speziell der Elektrolyte, zu den gleichen Resultaten gelangt, die ich früher unabhängig von obigen speziellen kinetischen Vorstellungen abgeleitet habe (vgl. S. 156). Es versucht Riecke sogar, aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe ihre mittlere Weglänge abzuleiten, für die er den Ausdruck findet

$$L = \frac{3\,D}{8\,.\,64 \times 10^4\,.\,u};$$

darin bedeutet $D$ den Diffusionskoefficienten (S. 157) und $u$ die S. 203 berechnete mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Auf diesem Wege ergeben sich z. B. folgende mittlere freie Weglängen bei 8—10°:

| Substanz | $D$ | mittl. Weglänge $L$ |
|---|---|---|
| Harnstoff . . . . . . | 0,81 | $0{,}68 \times 10^{-8}$ mm |
| Chloralhydrat . . . . . | 0,55 | 0,94 „ |
| Mannit . . . . . . . | 0,38 | 0,68 „ |
| Rohrzucker . . . . . . | 0,31 | 0,77 „ |

Nicht ganz unbedenklich ist, dass die so berechneten mittleren Weglängen sich äusserst klein im Verhältnisse zu den Dimensionen der Moleküle ergeben. (Vgl. Kapitel 11 dieses Buches.) Es lässt sich überhaupt nicht in Abrede stellen, dass die kinetischen Entwicklungen der überzeugenden Einfachheit bei den Lösungen entbehren, durch die sie bei der Erklärung des Verhaltens der idealen Gase ausgezeichnet sind; für einzelne Sätze, wie z. B. für den fundamentalen Satz über die relative Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels (S. 149) hat sich eine auch nur einigermassen plausible kinetische Beweisführung noch nicht gefunden.

Die Erklärung, die neuerdings von J. H. Poynting (Phil. Mag. **42.** 289, 1896) gegeben wurde, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung durch Association der gelösten Moleküle mit denen des Lösungsmittels zu deuten sei, ist eine ganz willkürliche, ad hoc gemachte und daher keiner weiteren Besprechung werthe Hypothese; es sei denn, dass der Nachweis geliefert würde, dass die Hypothese auch irgend etwas anderes erklären kann, als wozu sie herangezogen wurde, z. B.

die Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, von denen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation Rechenschaft giebt, nicht aber die soeben erwähnte Associationshypothese, die mit jener im Widerspruch ist.

Ich möchte schliesslich noch auf einen, wie mir scheint, nicht unwichtigen Punkt hinweisen. Wir sahen, dass bei vielen Flüssigkeiten, z. B. bei Aether von Zimmertemperatur, der von den Molekülen wirklich eingenommene Raum ungefähr das 0,3fache von dem scheinbaren ausmacht. Lösen wir also in Aether eine beliebige Substanz auf, so ist der den hin- und herfahrenden Molekülen zur Verfügung stehende Raum doch jedenfalls recht erheblich kleiner, als das Volumen der Lösung, und man könnte daher erwarten, dass auf den osmotischen Druck diese „Volumkorrektion" einen ähnlich vergrössernden Einfluss ausübt, wie auf den Druck eines stark komprimirten Gases, und es unbegreiflich finden, dass er trotzdem dem Gasdrucke so nahe gleich ist. Eine nähere Ueberlegung zeigt jedoch, dass gegenüber den bisher angewandten Methoden zur Messung des Partialdruckes der gelösten Substanzen jene Korrektion in Wegfall kommt. Die bisherigen Methoden liefern nämlich stets die osmotische Arbeit $P$, d. h. die Arbeit, deren es zur Entfernung der Volumeinheit reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf, und diese (mit der Volumeinheit multiplizirte) Druckgrösse erwies sich dem Gasdrucke gleich. Nehmen wir nun aber an, dass der Druck der gelösten Substanz infolge der Volumkorrektion im Verhältniss $1 : 1 - \beta$ vergrössert sei, worin $\beta$ den Bruchtheil der Volumeinheit bedeutet, um den der der Bewegung der gelösten Moleküle zur Verfügung stehende Raum verkleinert ist, so würde er $\frac{P}{1-\beta}$ betragen; die osmotische Arbeit, die bei der Entfernung der Volumeinheit des Lösungsmittels zu leisten ist, würde sich daher zu

$$\text{Druck} \times \text{Volumen} = \frac{P}{1-\beta} \times (1-\beta) = P$$

berechnen, weil das Volumen, über das jener Druck zurückzudrängen ist, aus dem gleichen Grunde im Verhältniss $1 - \beta : 1$ verkleinert wird. Jene Volumkorrektion kommt bei den bisherigen Methoden der osmotischen Druckmessung also gänzlich in Wegfall; aber es wäre von hohem Interesse, eine Methode ausfindig zu machen, um den wirklichen Druck der gelösten Substanz, nämlich $\frac{P}{1-\beta}$, direkt zu messen.

Ueber den osmotischen Druck bei grösseren Konzentrationen im Sinne der Molekulartheorie vgl. u. a. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 209 (1894).

III. Kapitel.

## Bestimmung des Molekulargewichts.

**Molekulargewicht gasförmiger Stoffe.** Bis vor Kurzem waren es allein die Gase, deren Molekulargewicht man direkt bestimmen konnte, und erst in neuester Zeit sind wir in die Möglichkeit versetzt worden, die gleiche Grösse auch für in verdünnter Lösung befindliche Stoffe zu ermitteln. Die theoretischen Erwägungen, welche den Methoden zu Grunde liegen, wurden bei Besprechung der Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes und der Lösungen bereits ausführlich erörtert; in diesem Kapitel wird demgemäss der Schwerpunkt auf die experimentelle Ausführung jener Methoden zu legen sein.

Da nach Avogadro's Regel (S. 173, 205) bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen die verschiedenen Gase im Liter die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, so verhalten sich die Dichten zweier Gase wie ihre Molekulargewichte. Man pflegt die Dichte $D$ eines Gases auf atmosphärische Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck zu beziehen; da nun Luft 14,44mal so schwer ist als Wasserstoff und die Molekel dieses Gases aus zwei Atomen, deren Masse als Einheit des Molekulargewichts gewählt worden ist, besteht, so dass sein Molekulargewicht = 2 zu setzen ist, so ergiebt sich dasjenige eines Gases von der Dichte $D$:

$$M = 28,88 \times D.$$

Die üblichen Methoden der Gasdichtebestimmung laufen nun fast sämmtlich darauf hinaus, dass man bei bekannter Temperatur und Druck die ein gemessenes Volum erfüllende Masse eines Gases, oder das von einer gewogenen Menge verdampfter Substanz erfüllte Volum oder schliesslich bei gegebener Temperatur die durch Verdampfung einer bekannten Substanzmenge in einem gemessenen Volum erzeugte Druckzunahme ermittelt. Uebrigens bringt es die Praxis des Laboratoriums mit sich, dass man die Brauchbarkeit einer Methode der Dampfdichtebestimmung nicht so sehr nach dem mit ihr zu erreichenden Grad von Genauigkeit, als vielmehr nach der Einfachheit und Sicherheit der Ausführung bemisst; denn wenn durch die Elementaranalyse eines Stoffes seine Zusammensetzung gegeben ist, genügt meistens eine Genauigkeit der Dampfdichtebestimmung bis auf einige Prozente, um unter den möglichen, unter sich meist beträchtlich verschiedenen Molekulargewichten, die überhaupt in Frage kommen, das richtige auszuwählen.

Streng genommen ist natürlich nach S. 36 das $\frac{1}{1,0075}$fache des Atomgewichts des Wasserstoffs die Einheit des Molekulargewichts. Es ist übrigens recht unzweckmässig, die Dampfdichten auf atmosphärische Luft, also ein Gasgemisch von nicht einmal ganz konstanter Zusammensetzung, zu beziehen, weil die so erhaltenen Zahlen keine unmittelbare Bedeutung haben. Beachtenswerth ist der Vorschlag

von F. W. Küster (Zeitschr. anorg. Chem. **14.** 251, 1897), die Dampfdichten auf ein Normalgas von dem Molekulargewicht 1, das also $\frac{1}{32}$ mal so schwer wäre als Sauerstoff, zu beziehen. Dann würden einfach die Dampfdichten den Molekulargewichten gleich sein.

**Regnault's Methode.** Zur Dichtebestimmung eines unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bereits gasförmigen Stoffes bediente sich Regnault zweier gläserner Ballons von nahe gleicher Grösse, die an die beiden Arme einer empfindlichen Waage gehängt wurden. Der eine der beiden Ballons wurde einmal leergepumpt, sodann mit dem zu untersuchenden Gase von bekanntem Druck gefüllt gewogen; der zweite Ballon diente nur dazu, um die hier sehr beträchtliche Korrektion wegen des Auftriebes der Luft zu umgehen [1]). Bekanntlich gelang es Regnault auf diesem Wege, die Dichte der permanenten Gase mit wünschenswerther Genauigkeit zu bestimmen (S. 44). Zum Gebrauch im Laboratorium kommen jedoch fast nur die für die unter gewöhnlichen Umständen flüssigen oder festen Stoffe ausgearbeiteten Methoden in Betracht. An die obige erinnert am meisten

**Dumas' Methode** (1827). Ein leichter Glasballon von etwa 0,25 l Inhalt, der in eine lange dünne Spitze ausgezogen und gewogen ist, wird durch Aufsaugen nach vorhergegangener Erwärmung mit einigen Gramm der flüssigen Substanz beschickt und hierauf in ein Heizbad von konstanter und gemessener Temperatur gebracht, welche letztere über dem Siedepunkte der zu vergasenden Substanz liegen muss. Nachdem gerade der Inhalt vollständig verdampft ist, schmilzt man mittels einer Stichflamme die Spitze zu. Der abgekühlte und gut gereinigte Ballon wird wiederum gewogen und hierauf durch Abbrechen seiner Spitze unter Wasser mit letzterem gefüllt; nur wenn dieses fast vollständig geschieht, also nur minimale Spuren von Luft im Ballon zurückgeblieben sind, kann der Versuch als gelungen angesehen werden. Eine Wägung des gefüllten Ballons inkl. abgebrochener Spitze (hier genügt eine annähernde Wägung) liefert seinen Inhalt.

Bedeutet $m$ das Gewicht des mit Luft, $m'$ dasjenige des mit Dampf, $M$ schliesslich dasjenige des mit Wasser erfüllten Ballons, $t$ und $b$ Temperatur und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens, $t'$ und $b'$ dieselben Grössen bei der ersten Wägung und $\lambda$ das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft, dem Drucke $b'$ und der Temperatur $t'$ entsprechend, so wird

$$D = \left(\frac{m' - m}{M - m}\,\frac{1}{\lambda} + 1\right)\frac{b'}{b}\,\frac{1 + 0{,}00367\,t}{1 + 0{,}00367\,t'}.$$

[1]) In neuerer Zeit ist diese Methode von Rayleigh, Crafts, Leduc, Morley u. A. weiter ausgearbeitet worden; vgl. darüber z. B. Morley, Zeitschr. physik. Chem. **17.** 87 (1895).

Da 1 ccm atmosphärischer Luft bei 0° und 760 mm Druck 0,001293 g wiegt, so berechnet sich

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367\, t'} \frac{b'}{760}.$$

**Gay-Lussac-Hofmann's Methode** (1868). In die Leere eines Gefässbarometers lässt man eine gewogene Menge $m$ der in einem kleinen, mittels Glasstöpsels verschlossenen Fläschchen befindlichen Flüssigkeit aufsteigen; durch einen von dem Dampfe einer geeignet siedenden Heizflüssigkeit durchströmten Heizmantel bringt man die Barometerröhre auf genügend hohe Temperatur, so dass der Inhalt des Fläschchens sich vergast.

Aus dem von der verdampften Substanzmenge schliesslich bei der Temperatur $t$ eingenommenen Volumen $v$ berechnet sich

$$D = \frac{m}{v} \frac{1}{\lambda},$$

worin $\lambda$, das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft unter den Druck- und Temperaturverhältnissen der verdampften Substanz, sich wiederum aus der Formel ergiebt:

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367\, t} \frac{b - h - e}{760},$$

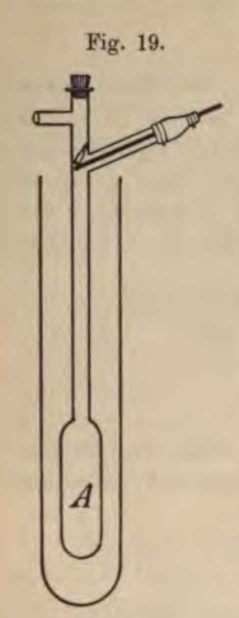
indem der Druck, unter welchem der im Barometer befindliche Dampf steht, gleich dem äussern auf 0° reduzirten Barometerstand $b$ während des Versuches ist, vermindert um die gleichfalls auf 0° reduzirte Höhe $h$ der Quecksilbersäule, über welcher der Dampf sich befindet, und um die Dampfspannung des Quecksilbers $e$ bei der Temperatur $t$.

**V. Meyer's Methode der Luftverdrängung** (1878). An Einfachheit und Sicherheit werden die obigen Methoden bei weitem von der nun zu beschreibenden übertroffen, welche überdies mit der Hofmannschen den Vortheil einer Anwendung sehr geringer Substanzmengen theilt. Ein längliches Gefäss $A$, die „Birne" des Apparats (Fig. 19), wird durch die Dämpfe einer Heizflüssigkeit[1]) oder sonst auf eine geeignete Weise auf konstanter, über dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz gelegener Temperatur erhalten, die man übrigens zur Berechnung der Dampfdichte nicht zu kennen braucht. An die Birne schliesst sich ein langes Rohr von geringem Lumen an; dasselbe ist an seinem oberen Ende verschlossen und enthält in der Nähe desselben zwei Ansatzröhren; die eine führt zu einer pneumatischen Wanne oder zu einer Gasbürette, die andere ist von einem Glasstabe durchsetzt, der durch ein übergezogenes und mit Ligaturen gut schliessend gemachtes Stück Gummischlauch mit jener verbunden ist,

[1]) Die Beschreibung eines einfachen Heizbades siehe V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **19.** 1861 (1886).

und bildet die Fallvorrichtung (in Fig. 19 stark vergrössert gezeichnet). Auf dem Glasstabe ruht die zu untersuchende gewogene Substanz, wenn flüssig, in einem Stöpselgläschen eingeschlossen, wenn fest, in Gestalt eines kleinen Stäbchens, welches durch Aufsaugen der geschmolzenen Substanz in ein Glasrohr erhalten wird. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich hergestellt hat, was man am Aufhören der Gasentwicklung in der pneumatischen Wanne erkennt, zieht man an dem Glasstabe, der durch die Elasticität des verbindenden Kautschuks nach dem Herunterfallen der Substanz wieder in seine alte Lage zurückkehrt; die Substanz gelangt auf den Boden der Birne, welcher zur Vermeidung von Zertrümmerung mit Asbest, Drahtspiralen, Quecksilber oder dgl. bedeckt ist, und verdampft rasch. Der entwickelte Dampf schiebt die über ihm lagernde, gleichsam als Sperrflüssigkeit dienende Luftart vor sich her, und wenn die Verdampfung in kürzerer Zeit vor sich geht, ehe merkbare Mengen der Substanz durch Diffusion in den kälteren Theil des Apparates gelangen und sich daselbst verdichten können, so entspricht offenbar das aus dem Apparate verdrängte und im Eudiometer der pneumatischen Wanne oder in einer Gasbürette gemessene Luftvolum demjenigen, welches die untersuchte Substanz als Gas unter den Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen jenes gemessen ist, einnehmen würde. Es ergiebt sich so

Fig. 19.




$$D = \frac{m}{b} \frac{760}{0{,}001293} \frac{1 + 0{,}004\, t}{v} = 587800 \frac{m}{bv} (1 + 0{,}004\, t).$$

Hierin bedeutet $m$ die angewendete Substanzmenge in Gramm, $b$ den Druck in Millimetern und $t$ die Temperatur, bei welchen das verdrängte Luftvolum $v$ (in Kubikcentimeter ausgedrückt) gemessen ist; der Faktor 0,004 ist anstatt des Ausdehnungskoefficienten, 0,00367 genommen, um der Luftfeuchtigkeit Rechnung zu tragen.

Man kann übrigens die Substanz allenfalls auch einfach während möglichst kurzen Lüftens des verschliessenden Stopfens in die Birne fallen lassen. Bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen ist Birne wie Heizmantel aus Glas hergestellt.

Zu beachten ist aber, dass der Partialdruck, unter welchem die vergaste Substanz sich befindet, kein bestimmter oder konstanter ist, sondern vom Boden an, wo die Substanz nur wenig durch die darüber befindliche Luftart verunreinigt und jener demgemäss fast dem Atmosphärendruck gleich sein wird, nach oben bis zum Drucke Null sinkt, und dass er in jedem Punkte mit fortschreitender Diffusion im Abnehmen begriffen ist. Diese Aenderung des Partialdruckes in Folge der Verdünnung mit der als Sperrflüssigkeit dienenden Luftart ist nur dann für die Messung (nämlich für die Menge verdrängter Luft) irrelevant, wenn der entwickelte Dampf sich wie ein ideales Gas verhält und

dem Boyle'schen Gesetze gehorcht; denn nur in diesem Falle ist die verdrängte Luftmenge ebenso gross, wie wenn gar keine Vermischung durch Diffusion stattgefunden hätte. Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn die untersuchte Substanz sich im Dissociationszustande (Kap. 6) befindet, also mit abnehmendem Partialdruck sich immer mehr dissociirt. Dann wird die verdrängte Luftmenge um so grösser sein, je schneller die Vermischung vor sich geht, und die erhaltenen Zahlen sind keiner einfachen Deutung mehr fähig, weil man eben nicht weiss, wieweit die Vermischung während der Messung vor sich gegangen ist und welches die Druckverhältnisse sind, unter denen man die vergaste Substanz untersucht hat. Das Luftverdrängungsverfahren lässt also wohl qualitativ entscheiden, ob die verdampfte Substanz sich normal verhält oder sich im Dissociationszustande befindet, aber sie ist im letzteren Falle für genauere Messungen unbrauchbar und liefert keine einfachen Resultate (vgl. dazu auch Buch III, Kap. 2, Abschn. „Einfluss indifferenter Gase").

**Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur.** Das Hofmann'sche Verfahren versagt wegen der zu grossen Dampfspannung des Quecksilbers und aus anderen Gründen bei höheren Temperaturen; das Dumas'sche Verfahren wird hier in der Ausführung ziemlich schwierig, weil die Anwendung von Glasballons bei höheren Wärmegraden (über 650°) sich verbietet und man sich nach dem Vorgange von Deville und Troost (1860) porzellanener Ballons bedienen muss, deren Spitzen mit dem Knallgasgebläse verschlossen werden. Hingegen hat sich neuerdings das Luftverdrängungsverfahren mit grossem Erfolge und ohne allzu grosse Anforderungen an experimentelles Geschick bis zu sehr hohen Temperaturen (1700°) fortsetzen lassen.

Zur Erwärmung dienen Bäder siedenden Schwefels (444°), siedenden Phosphorpentasulfids (518°), siedenden Zinnchlorürs (606°) und für noch höhere Temperaturen ein Kohlenofen oder ein Perrot'scher Gasofen[1]), die mit Gebläseluft gespeist werden. Wie die Versuche von Nilson und Pettersson (1889), sowie von Biltz und V. Meyer (1889) gezeigt haben, gelingt es auf diesem Wege, eine während der Ausführung der Messung hinreichend konstante Temperatur zu erzielen, die man durch geeignete Gaszufuhr bequem reguliren und bis auf 1730° steigern kann.

Benutzt man im Perrot'schen Ofen Wassergas, so lassen sich nach Biltz[2]) Temperaturen bis 1900° erzeugen; leider mangelt es an geeignetem Gefässmaterial für so hohe Temperaturen.

Birne und Ansatzrohr werden entweder unter Vermeidung jeglicher Löthung mit fremdem Metall aus Platin oder aus innen und aussen glasirtem Porzellan gefertigt; letzteres hat den Vortheil, dass es den Flammengasen direkt ausgesetzt werden kann, während ersteres wegen seiner grossen Permeabilität für jene bei hoher Temperatur vor der direkten Berührung mit der Flamme durch einen umhüllenden Porzellanmantel geschützt werden muss. Da die Porzellanbirnen bei

---

[1]) Eine Beschreibung des Perrot'schen Ofens findet sich bei V. Meyer u. C. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 1112 (1879).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **19.** 385 (1896).

1700° zu erweichen beginnen, so empfiehlt es sich, sie mit dickem Platinblech zu umwickeln, um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Fallvorrichtung und Ableitung zur Gasbürette sind, wie früher, aus Glas gefertigt und mittels Kautschukverbindungen an das obere Ende des aus dem Ofen hinreichend weit herausragenden Ansatzrohres angesetzt; durch Schirme werden sie vor Erwärmung seitens des Ofens geschützt. Im übrigen ist die Ausführung der Messung in keinem Punkte von der bei niederen Temperaturen verschieden, ausser dass man die Vergasung der Substanz wegen der ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs bei hoher Temperatur nicht in atmosphärischer Luft vor sich gehen lässt, sondern die Birne vor dem Versuche mit Stickstoff oder mit Kohlensäure beschickt.

Obwohl, wie bereits betont, eine Kenntniss der Temperaturen, bei denen die Substanz vergast wird, nicht erforderlich ist, hat sie doch besonders bei Untersuchung von Substanzen einen grossen Werth, die ihren Molekularzustand mit der Temperatur ändern. Es ist in der That Nilson und Pettersson, V. Meyer u. A. gelungen, mit den Dampfdichtebestimmungen ohne erhebliche Komplikation des Apparates eine ziemlich zuverlässige Temperaturbestimmung zu verbinden.

Das eine Verfahren[1]) besteht einfach darin, dass man die Birne gleichzeitig als Luftthermometer benützt, indem man die durch die Erhitzung von einer gemessenen Anfangstemperatur an (0° oder Zimmertemperatur) aus ihr herausgetriebene Luftmenge bestimmt, aus welcher sich mittels des bekannten Ausdehnungskoeffizienten der Gase die Endtemperatur berechnet; als Korrektion ist ferner die Ausdehnung der Birne mit der Temperatur einzuführen, welche durch den kubischen Ausdehnungskoefficienten des Materials, aus dem sie besteht, gegeben ist. Nun ist aber zu beachten, dass nur die Birne selber auf der zu messenden Temperatur sich befindet und im Ansatzrohre letztere nach oben hin bis auf Zimmertemperatur abnimmt. Da die Anbringung einer diesbezüglichen Korrektur auf dem Wege der Rechnung Schwierigkeiten bietet, so bestimmt man sie direkt mittels des Kompensators, eines unten verschlossenen Hülfsrohrs, welches aus gleichem Materiale und von gleicher Gestalt ist, wie das Ansatzrohr nebst den Glasaufsätzen, und letzterem möglichst nahe und parallel befestigt ist. Subtrahirt man von der aus dem Gasdichtebestimmungsapparate ausgetretenen Luftmenge die aus dem Kompensator getriebene, so erhält man das aus der Birne selber in Folge der Temperaturerhöhung verdrängte Volum, welches auf 0° und 760 mm reduzirt $v$ betrage; bedeutet ferner $V$ den Inhalt der Birne (= Gesammtinhalt minus Inhalt des Kompensators), $\alpha$ den Ausdehnungskoefficienten der Gase (0,00367) und $\gamma$ den kubischen Ausdehnungskoefficienten des Materials der Birne (0,0000108 für Porzellan, und 0,000027 für Platin), so ergiebt sich durch eine einfache Rechnung die Endtemperatur

---

[1]) Nilson u. Pettersson, J. pr. Ch. [2] **33.** 1 (1886); Biltz u. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 249 (1889).

$$t = \frac{v}{V(\alpha - \gamma) - v\alpha}.$$

Bei sehr hohen Temperaturen, wo nur noch ca. $^1/_7$ der anfänglichen Luftmenge im Apparat vorhanden ist, verliert die Messung an Genauigkeit, weil einer beträchtlichen Temperatursteigerung hier nur mehr der Austritt einer geringfügigen Luftmenge entspricht.

Genauer arbeitet das zweite, von Crafts und von V. Meyer[1]) gleichzeitig angewendete Verfahren, welches allerdings umständlichere Vorrichtungen erfordert und in der Verdrängung der im Apparat und im Kompensator bei abgelesener Zimmertemperatur und bei der Versuchstemperatur enthaltenen Luft- bezw. Stickstoffmenge durch Kohlensäure oder Salzsäure besteht; jene wird in einer Gasbürette gemessen, während die verdrängende, in raschem Strom durch den Apparat geleitete Luftart von der Sperrflüssigkeit der Gasbürette (Kalilauge bezw. Wasser) absorbirt wird. Die Zuleitung des verdrängenden Gases aus dem Gasentwicklungsapparat erfolgt mittels eines engen Rohres, welches unten an die Birne angeblasen und ihr, sowie dem Ansatzrohre parallel hinaufgeführt ist; die Zuleitung zum Kompensator wird in gleicher Weise durch ein unten angeblasenes und ihm parallel geführtes Rohr vollzogen. Bei Anwendung von Porzellanbirnen scheitert die Anbringung einer solchen Einrichtung an technischen Schwierigkeiten, hat sich aber bei Birnen von Glas und Platin als sehr zweckentsprechend erwiesen. Bezeichnet $V$ die Kapacität der Birne bei 0° und 760 mm, $v$ den in dem erhitzten Apparate enthaltenen Stickstoff, trocken und bei 0° und 760 mm gedacht, so berechnet sich die Versuchstemperatur ähnlich wie oben

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}.$$

$V$ sowohl wie $v$ sind natürlich bereits durch Subtraktion der entsprechenden aus dem Kompensator getriebenen Luftmengen korrigirt angenommen.

**Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck.** Neben Erhöhung der Temperatur ist Verminderung des Druckes ein wirksames Mittel, eine Substanz zu vergasen, und zuweilen ist das letztere das allein anwendbare, indem Erhöhung der Temperatur zur Zersetzung der Substanz führen und so ihre Molekulargewichtsbestimmung unmöglich machen kann. Von den beschriebenen Methoden ist die Hofmann'sche die einzige, bei der die zu untersuchende Substanz im Vakuum verdampft, und welche demgemäss die Bestimmung unter beliebig vermindertem Druck auszuführen gestattet. Verbindet man den bei der Methode nach Dumas benutzten Ballon mit einer Wasser-

---

[1]) Crafts u. Fr. Meyer, Compt. rend. **90.** 606 (1880); V. Meyer u. Züblin, Ber. deutsch. chem. Ges. **13.** 2021 (1880). Vgl. auch Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885; Mensching und V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 145 (1887).

strahlpumpe und Manometer [1]), so kann man auch hier die Substanz unter kleinen Druck bringen, verliert aber, wie leicht ersichtlich, bei der Wägung der kleinen im Ballon verbleibenden Substanzmengen erheblich an Genauigkeit. V. Meyer [2]) schliesslich hat gezeigt, wie man auch nach seinem Verfahren Dampfdichtebestimmungen bei Temperaturen von 20° bis 40° unter dem Siedepunkte der betreffenden Substanz ausführen kann, wenn man für ihre schnelle Verdampfung sorgt. Zu diesem Zwecke muss eine rasche Ausbreitung der Substanz auf dem Boden der Birne erzielt werden; man erreicht dies bei festen Körpern, indem man sie in Stäbchenform, bei Flüssigkeiten, indem man sie eingeschlossen in Eimerchen aus Wood'schem Metall, die auf dem Boden der Birne angelangt sofort schmelzen, herunterfallen lässt; auch Anwendung des schnell diffundirenden Wasserstoffs als Sperrflüssigkeit wirkt vortheilhaft für die Geschwindigkeit der Verdampfung.

Schliesslich sind noch für Dampfdichtebestimmungen bei vermindertem Druck eine Anzahl besonderer Methoden angegeben worden; Malfatti und Schoop [3]) sowie in etwas modifizirter Weise Eykman [4]) messen die Druckzunahme, welche in einem fast völlig evakuirten Raume von bekanntem Volumen durch Verdampfung einer gewogenen Menge Substanz erzeugt wird; Schall [5]) vergleicht die Druckzunahme in Folge der Verdampfung mit derjenigen, welche durch Eintritt einer bekannten Luftmenge in den evakuirten Apparat, oder durch Entwicklung von Kohlensäure aus einer bekannten Sodamenge entsteht, wobei man das Volum des Apparates nicht zu kennen braucht; von Lunge und Neuberg [6]) ist eine Vorrichtung angegeben worden, welche aus einer Vereinigung des V. Meyer'schen Apparates mit der Lunge'schen Gasbürette besteht und eine sehr elegante Regulirung des Druckes gestattet, unter dem die Substanz vergast wird. Ebenfalls nach dem Verdrängungsverfahren, aber unter Messung der Druckzunahme bei konstantem Volumen wird in dem Gasbaroskop von Bodländer [7]) die Dampfdichte bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck bestimmt; es ist hierbei die Vermeidung der umständlichen Umrechnung auf das Normalvolumen ein besonderer Vortheil.

**Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke gelöster Stoffe.** Die Möglichkeit zur Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung von in einem beliebigen Lösungsmittel, aber in nicht zu grosser Koncentration gelösten Stoffen ist durch die van't Hoff'sche Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel gegeben,

---

[1]) Habermann, Lieb. Ann. **187.** 341 (1877).

[2]) Demuth u. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **23.** 311 (1890); Krause u. V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 5 (1890).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 159 (1887).

[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. **22.** 2754 (1889).

[5]) Ibid. **22.** 140, **23.** 919. 1701 (1892).

[6]) Ibid. **24.** 724 (1891).

[7]) Ibid. **27.** 2263 (1894).

wonach der osmotische Druck in einer Lösung, ebenso wie der Druck eines Gases, unabhängig von der Natur der Moleküle, einfach ihrer Zahl proportional und zwar ebenso gross wie der entsprechende Gasdruck ist (vgl. S. 155). Wenn also im Liter einer beliebigen Lösung $c$ Gramm gelöster Substanz sich befinden, und der von diesen auf eine nur für das Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchlässige Wand ausgeübte Druck $p$ Atmosphären bei der Temperatur $t$ beträgt, so berechnet sich das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu

$$M = 22{,}41\ (1 + 0{,}00367\ t)\ \frac{c}{p};$$

denn nach S. 145 übt ein Mol eines beliebigen Gases, eingeschlossen in dem Raume eines Liters, bei 0° einen Druck von 22,41, bei $t^0$ einen Druck von 22,41 $(1 + 0{,}00367\ t)$ Atmosphären aus, und der osmotische Druck ist gleich diesem, multiplizirt mit dem Verhältniss der Molekülzahlen, nämlich $\frac{c}{M} : 1$, woraus sich obige Formel ergiebt.

Nun stösst die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes auf grosse experimentelle Schwierigkeiten und deshalb sind osmotische Messungen zur Molekulargewichtsbestimmung nur gelegentlich benutzt worden, indem man nach der plasmolytischen Methode durch Vergleich des bekannten osmotischen Druckes einer Pflanzenzelle mit dem einer Lösung von Raffinose das Molekulargewicht dieser bestimmte [1]. Hingegen sind wir im Besitze einer Anzahl Methoden zur indirekten Messung des osmotischen Druckes, deren Entdeckung man in erster Linie Raoult verdankt und die einfacher und genauer zum Ziele führen; da die Erniedrigung des Gefrierpunktes, der Dampfspannung und der Lösungstension, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, ihrem osmotischen Drucke proportional ist, so führt die Messung jener Erniedrigungen unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung.

**Gefrierpunktserniedrigung.** Wenn ein Zusatz von $m$ g eines Stoffes zu 100 g Lösungsmittel dessen Gefrierpunkt um $t^0$ herunterdrückt, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz (S. 150) zu

$$M = E\,\frac{m}{t};$$

$E$, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“, ist durch die Schmelzwärme $w$ eines Grammes des Lösungsmittels, ausgedrückt in cal., und durch seine absolute Schmelztemperatur $T_0$ gegeben:

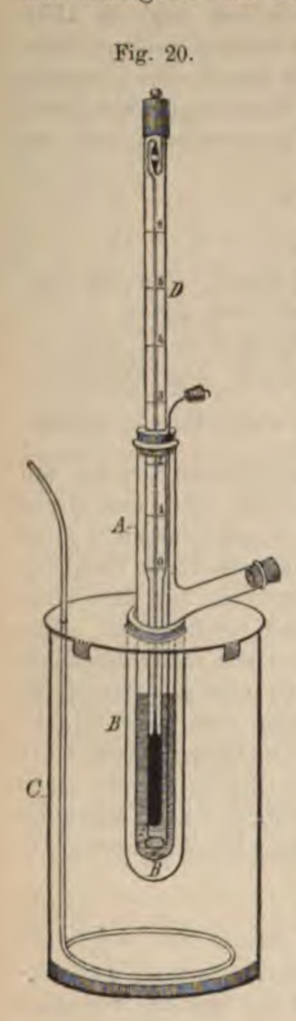
$$E = R\,\frac{T_0^{\,2}}{100\,w} = 0{,}02\,\frac{T_0^{\,2}}{w}.$$

---

[1]) de Vries, Compt. rend. **106**. 751 (1888).

In der Tabelle S. 152 sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet. Die Gültigkeit der Formel setzt voraus, dass aus der Lösung das Lösungsmittel rein, nicht etwa als Gemenge, mit dem gelösten Stoffe ausfriert (S. 169).

Fig. 20.




Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sind eine grosse Anzahl, im Prinzipe jedoch nur unwesentlich verschiedener Apparate [1]) angegeben worden; es möge die Beschreibung des von Beckmann [2]) konstruirten folgen, der sich schnell eingebürgert hat und bei seiner Einfachheit mit grosser Genauigkeit die Gefrierdepression zu messen gestattet. Das Gefäss *A* (Fig. 20), welches zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, besteht aus einem starkwandigen Probirrohr und seitwärts angesetztem Stutzen. Nachdem hierin 15—25 g des Lösungsmittels abgewogen oder mit einer Pipette abgemessen sind, wird der aus dickem Platindrahte bestehende Rührer eingelassen und das Thermometer *D* mittels Kork eingesetzt. Um das Probirrohr befestigt man mittels eines übergeschobenen Korkes ein zweites weiteres *B*, welches als Luftmantel dient; das Ganze wird in das mit Kühlflüssigkeit versehene Batterieglas *C* eingesetzt, deren Temperatur während des Versuchs sorgsam konstant zu halten und zweckmässig 4° unter dem Gefrierpunkte des Lösungsmittels zu wählen ist.

Die eigentliche Messung geschieht nun in der Weise, dass man zunächst das mit dem reinen Lösungsmittel beschickte Probirrohr direkt in die Kühlflüssigkeit eintaucht und unter beständigem Umrühren das Lösungsmittel ein wenig unterkühlt, bis eine Ausscheidung sehr fein vertheilten Eises eintritt, wobei das Thermometer plötzlich bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels ansteigt; hierauf erst wird das Probirrohr durch den Luftmantel vor allzurascher Wärmeabgabe geschützt und die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ausgeführt. Sodann wird durch den Stutzen eine abgewogene Menge der zu unter-

[1]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] **2.** 93 (1884), **8.** (1886); Zeitschr. physik. Chem. **9.** 343 (1892); Hollemann, Ber. deutsch. chem. Ges. **21.** 860 (1888); Auwers, ibid. 701; Eykman, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 497 (1889); Fabinyi, ibid. **2.** 964 (1888); Klobukow, ibid. **4.** 10 (1889).

[2]) Ibid. **2.** 638 (1888); vgl. ferner besonders G. Fuchs, Anleitung zu Molekulargewichtsbestimmungen. Leipzig 1895, bei W. Engelmann.

suchenden Substanz eingeführt und der Gefrierpunkt der Lösung nach völligem Aufthauen durch vorsichtiges Erwärmen genau in der gleichen Weise, wie der des reinen Lösungsmittels, bestimmt. Nach einiger Uebung kann man jedoch schneller und hinreichend genau auch ohne Aufzuthauen in der Weise operiren, dass man nach Einbringen der Substanz das Probirrohr einige Zeit in das Kühlbad taucht. Durch Subtraktion beider Gefrierpunkte erhält man die stattgehabte Erniedrigung. Obwohl man hiernach bereits im Besitze aller Daten ist, um das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen zu können, empfiehlt es sich doch durchaus, nach successivem Einführen weiterer Substanzmengen, eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen, um sich zu überzeugen, ob der Substanz ein von der Konzentration unabhängiges Molekulargewicht zukommt oder ob sie sich in einem mit der Konzentration variirenden Dissociationszustande befindet.

Bei Untersuchung von Lösungen grösserer Konzentration muss die Menge des sich ausscheidenden Eises möglichst beschränkt werden, um von der durch Ausfrieren eines Theiles des Lösungsmittels hervorgebrachten Konzentrationsänderung nicht zu grosse Fehler herbeiführen zu lassen, was durch einige Uebung unschwer erreicht werden kann. Zur Einbringung fester Substanz eignet sich ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr; zur Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich passend einer dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer nachgebildeten kleinen Spritzflasche. — Von Beckmann ist ferner eine einfache Vorrichtung angegeben worden, die auch die Untersuchung stark hygroskopischer Lösungsmittel ermöglicht[1]).

Da sich mit einiger Uebung die Bestimmungen des Gefrierpunktes bis auf wenige Tausendstel Grad ausführen lassen, so empfiehlt sich durchaus die Anwendung eines direkt in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometers. Um ein solches für ein grösseres Temperaturintervall (— 6 bis + 60°) brauchbar zu machen, hat Beckmann ein Thermometer konstruirt, dessen Kapillare in ein nach unten abgebogenes Quecksilberreservegefäss (siehe Fig. 20) ausläuft. Je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederem Erstarrungspunkt arbeitet, lässt man durch geeignetes Erwärmen und vorsichtiges Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von der Kapillare sich abtrennen und in den unteren Theil des Reservoirs übertreten. Der Skalenwerth des Thermometers, auf den es allein ankommt, da man es nur mit Messungen von Temperaturdifferenzen zu thun hat, bleibt hierbei so gut wie ungeändert.

Eine vom Verfasser gelegentlich angegebene Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes von Lösungen, und zwar hauptsächlich solcher von grösserer Konzentration, ist von M. Roloff[2]) ausgearbeitet worden. Das Prinzip des Verfahrens ist, dass man die Zusammensetzung einer Lösung ermittelt, welche bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 323 (1891); ibid. **22.** 616 (1897).
[2]) Ibid. **18.** 572 (1895).

gegebener Temperatur mit dem gefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Man kann diese Ermittelung auch als Bestimmung der Löslichkeit des festen Lösungsmittels in der betreffenden Lösung auffassen. Bei der Ausarbeitung der Methode erwies es sich zunächst schwierig, niedrige, genügend constante Temperaturen herzustellen. Durch mechanisches Mischen von Schnee und Salzen hergestellte „Kryohydrate" sind nicht fein genug vertheilt, um wirklich konstante Temperaturen zu liefern. Bereitet man aber die Kryohydrate umgekehrt durch Gefrierenlassen gesättigter Salzlösungen, so behalten sie die kryohydratische Temperatur bis zum vollständigen Gefrieren mit genügender Genauigkeit bei. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen 0° und —30° herstellen. Das Prinzip dieses Verfahrens lässt sich auch so aussprechen, dass man, anstatt den Gefrierpunkt einer gegebenen Lösung zu bestimmen, umgekehrt die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, die einem gegebenen Gefrierpunkte entspricht.

Als Lösungsmittel kommen vornehmlich Wasser, Eisessig und Benzol zur Verwendung. — Sehr bemerkenswerthe Resultate gab die Benutzung von Glaubersalz als Lösungsmittel ($E = 32{,}6$) durch Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 70 (1895). — Die Erniedrigung, die der „Schmelzpunkt" flüssiger Krystalle (S. 98) durch Auflösung fremder Substanzen erfährt, hat R. Schenck (Die krystallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897) untersucht; es ergab sich das wichtige Resultat, dass dieser Schmelzpunkt ebenfalls nach Maassgabe der aufgelösten Molekülzahl herabgesetzt wird, und zwar war beim p-Azooxyanisol z. B. $E = 764$, also ganz auffallend gross, woraus sich ein sehr kleiner Werth der molekularen Schmelzwärme, d. h. der beim Uebergang aus der isotropen in die anisotrope flüssige Modifikation absorbirten Wärme, berechnet, nämlich 4,37 cal.

**Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen.** Von Wichtigkeit ist es, auch an sehr verdünnten Lösungen hinreichend genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigung anstellen zu können, sowohl weil in theoretischer Hinsicht solche Lösungen besonders bemerkenswerth sind, wie auch zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmung sehr schwer löslicher Stoffe. Nachdem eine Reihe Beobachter bei der Untersuchung verdünnter wässeriger Lösungen, um die es sich ja in erster Linie handelt, ziemlich fehlerhafte Werthe gefunden hatten, scheinen in neuerer Zeit auf diesem Gebiete beachtenswerthe Erfolge erzielt worden zu sein.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Einfluss des Kühlbades, wie auch der durch das Rühren entwickelten Wärme, Fehler bis zu einigen Tausendstel Graden und mehr hervorbringen können, die zwar bei sorgsamem Arbeiten für die Molekulargewichtsbestimmung von in nicht zu geringen Konzentrationen gelösten Stoffen ohne Belang sind, aber bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösung natürlich durchaus vermieden werden müssen und auch vermieden werden können.

Im Nachfolgenden wollen wir die Theorie der Einstellung des Gleichgewichts beim Gefrieren kurz entwickeln (Nernst u. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 681, 1894). Gegeben sei eine sehr grosse Menge einer gefrierenden Flüssigkeit; der wahre Gefrierpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der der ab-

gesonderte feste Bestandtheil und die zurückbleibende Flüssigkeit mit einander im Gleichgewichte sind, sei $T_0$, die Temperatur zur Zeit $z$ sei $t$. Dann wird sich $t$ in dem Sinne ändern, dass es sich $T_0$ nähert, indem entweder festes Lösungsmittel schmilzt oder ausfriert und die damit verbundene Absorption oder Entwicklung von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt oder erhöht, je nachdem $t$ über oder unter $T_0$ liegt. Eine Beeinflussung durch die Aussentemperatur ist ausgeschlossen, da wir eine sehr grosse Menge Flüssigkeit voraussetzen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Auflösung fester Körper (vgl. dazu Buch III, Kap. 5) können wir die Lösungsgeschwindigkeit des festen Lösungsmittels unter sonst gleichen Umständen der Entfernung vom Gleichgewichtspunkte proportional annehmen, d. h. da die absorbirte Wärmemenge der gelösten Menge proportional ist, so können wir die Temperaturänderung in jedem Augenblicke der Entfernung von der wahren Gefriertemperatur proportional setzen. Somit wird

$$dt = K(T_0 - t)\,dz. \qquad (1)$$

Die Bedeutung der Grösse $K$ brauchen wir hier nicht zu untersuchen, bemerkt sei nur, dass sie der Gesammtoberfläche des festen Lösungsmittels und seiner Schmelzwärme direkt proportional ist. Das Integral liefert die zu den Zeiten $z_1$ und $z_2$ gehörigen Temperaturen $t_1$ und $t_2$

$$K(z_2 - z_1) = \log\text{nat}\,\frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2}. \qquad (2)$$

In Wirklichkeit wird wegen der begrenzten Dimensionen der Lösungsmasse in Folge von Strahlung u. dgl. ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden, wie auch ausserdem durch das Rühren Wärme entwickelt werden. Bezeichnen wir mit $t_0$ diejenige Temperatur, der die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfände (man bezeichnet sie passend als „Konvergenztemperatur"), so ergiebt sich der Gang der Temperatur in dem Falle, dass keine Ausscheidung von festem Lösungsmittel sich vollzieht, aus der bekannten Gleichung von Newton

$$dt = k(t_0 - t)\,dz; \qquad (3)$$

das Integral liefert

$$k(z_2 - z_1) = \log\text{nat}\,\frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}. \qquad (4)$$

Auch um die physikalische Bedeutung von $k$ brauchen wir uns nicht zu kümmern, bemerkt sei nur, dass diese Grösse um so kleiner wird, je grösser das Verhältniss von Wärmekapazität der Lösungsmasse zur Oberfläche ist.

Der wirkliche Gang der Temperatur beim Gefrieren einer begrenzten Menge Lösung ergiebt sich durch Superposition von (1) und (3), d. h. es wird

$$dt = [K(T_0 - t) + k(t_0 - t)]\,dz \qquad (5)$$

und das Integral liefert

$$(K + k)(z_2 - z_1) = \log\text{nat}\,\frac{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_1}{K T_0 + k t_0 - (K + k) t_2}. \qquad (6)$$

Die Endtemperatur $t'$, die wir passend als die scheinbare Gefriertemperatur der Flüssigkeit bezeichnen können, ergiebt sich aus

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t') + k(t_0 - t') = 0$$

zu

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0). \qquad (7)$$

Die feste Einstellung des Thermometers liegt also nicht bei $T_0$, sondern bei der mehr oder weniger davon verschiedenen Temperatur $t'$; letztere nähert sich um so mehr der ersteren, je weniger die Konvergenztemperatur $t_0$ von der wahren Gefriertemperatur $T_0$ verschieden ist, und je grösser $K$ im Verhältnisse zu $k$ ist; ein Zusammenfallen der scheinbaren mit der wahren Gefriertemperatur findet also nur statt, wenn entweder

$$t_0 = t'$$

oder

$$K = \infty$$

ist. Um richtige Werthe zu erhalten, muss man also entweder die Temperatur des Kühlbades sehr sorgfältig so reguliren, dass die Konvergenztemperatur mit der Einstellung des Thermometers hinreichend nahe zusammenfällt, oder den Betrag der Korrektion $\frac{k}{K}(t' - t_0)$ durch besondere Versuche ermitteln (vgl. darüber besonders die bereits S. 143 und 151 citirten Arbeiten von Abegg und Raoult). — Zu bemerken ist noch, dass bei Elektrolyten der (natürlich auch von der Art der Eisausscheidung im höchsten Maasse abhängige) Werth von $K$ meistens so gross ist, dass der Betrag der obigen Korrektion, ebenso wie es bei reinem Wasser der Fall ist, verschwindet; anders bei Nichtelektrolyten, wie z. B. Rohrzucker, woselbst Raoult (Zeitschr. physik. Chem. **9.** 343, 1892), Jones (Ibid. **11.** 529 u. **12.** 623, 1893) u. A. ganz fehlerhafte Werthe erhielten, die erst durch die an der Hand der obigen Theorie von Abegg und mir ausgeführten Versuche richtig gestellt wurden. Ganz neuerdings erst hat auch Raoult (l. c.) sich auf den von uns vertretenen Standpunkt gestellt. Die neueren Publikationen von Loomis (Wied. Ann. **60.** 523), der die Bedeutung der oben dargelegten Fehlerquelle nicht erkannt zu haben scheint, können meines Erachtens wissenschaftlicher Kritik gegenüber nicht bestehen.

**Dampfdruckerniedrigung.** Der von van't Hoff theoretisch, von Raoult experimentell begründete Satz, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines nicht flüchtigen Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle, dividirt durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels ist, führt unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung. Sei $p$ der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei einer beliebigen Temperatur, $p'$ derjenige einer Lösung, in welcher auf 100 g Lösungsmittel $m$ g gelöster Substanz kommen, so wird nach obigem Satze

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{m}{M}\frac{M_0}{100},$$

wenn $M$ das Molekulargewicht der gelösten Substanz, $M_0$ dasjenige des Lösungsmittels, wie es sich aus einer Dampfdichtebestimmung ergiebt, bedeutet. Es erscheint also

$$M = M_0 \frac{m\,p'}{100\,(p - p')},$$

in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausgedrückt.

Allein der praktischen Anwendung dieser Formel stellen sich nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg. Es ist aus mancherlei Gründen keine einfache Aufgabe, den Dampfdruck einer Lösung genau zu messen, und da in obige Formel die Differenz zweier nur um wenige Prozente verschiedener Dampfdrucke eingeht, so ist man zu ihrer erfolgreichen Anwendung auf eine sehr exakte Messung der Dampfdrucke angewiesen. Auch die Wahl einer Versuchsanordnung[1], welche die Differenz von Dampfdruck des reinen Lösungs-

[1] Raoult, Ann. chim. phys. [6] **20** (1890); Will u. Bredig, Ber. deutsch. chem. Ges. **22.** 1084 (1888); Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 532 (1889).

mittels und der Lösung direkt und einfach zu messen gestattet, hat sich bis jetzt nicht erfolgreich treffen lassen. Erst später ist Beckmann[1]) auf einem Umwege zum Ziele gekommen, indem er nach dem Vorgange von Raoult an Stelle der Dampfdruckerniedrigungen die jenen proportionalen Siedepunktserhöhungen bestimmte. Machen wir mit Gleichung (6) S. 139 die gleiche Umformung wie auf S. 150, so folgt

$$M = E\frac{m}{t},$$

worin $m$ die frühere Bedeutung hat und $t$ die beobachtete Siedepunktserhöhung darstellt. $E$, die „molekulare Siedepunktserhöhung", berechnet sich aus der Verdampfungswärme $l$ von 1 g des Lösungsmittels und aus seinem Siedepunkte in absoluter Zählung $T$, ganz analog der molekularen Gefrierpunktserniedrigung

$$E = \frac{0{,}02\ T^2}{l}.$$

Dieselbe findet sich, wie sie sich in guter Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ergeben hat, in der folgenden Tabelle für die wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet:

| | $E$ | $T$ | | $E$ | $T$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Benzol | 26,7 | 273 + 80 | Aethylalkohol | 11,5 | 273 + 78 |
| Chloroform | 36,6 | 273 + 61 | Aethylacetat | 25,1 | 273 + 75 |
| Aethylenbromid | 63,2 | 273 + 132 | Aethyläther | 21,2 | 273 + 35 |
| Schwefelkohlenstoff | 23,7 | 273 + 46 | Aceton | 16,7 | 273 + 56 |
| Essigsäure | 25,3 | 273 + 118 | Anilin | 32,2 | 273 + 182 |
| Phenol | 30,4 | 273 + 132 | Wasser | 5,2 | 273 + 100 |

Die Messung der Siedepunktserhöhung lässt sich in dem umstehend abgezeichneten Apparate (Fig. 21) mit grosser Genauigkeit ausführen[2]). Als Siedegefäss dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen $A$, dessen Boden von einem mit Einschmelzglas umgebenen, dicken Platindrahte durchsetzt und welches zur Hälfte mit Glasperlen ausgefüllt ist. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, das wie beim Gefrierapparat mit einem Quecksilberreservoir an seinem oberen Ende versehen und so für ein sehr weites Temperaturintervall brauchbar gemacht wird. Durch den mittleren Tubus $b$ geht ein Rückflussrohr $B$, welches mit einem Dampfloch $d$ versehen ist, das als Weg für die Dämpfe zum Rückflusskühler frei bleibt; als solchen verwendet man

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 532 (1889) und **6.** 437 (1890). Vgl. auch Raoult, Compt. rend. **87.** 167 (1878).

[2]) Beckmann, ibid. **4.** 543 (1889); vgl. ferner besonders die bereits S. 252 erwähnte kleine Monographie von Fuchs.

wegen seiner energischen Kühlung zweckmässig den von **Soxhlet** angegebenen und verschliesst ihn zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft mit einem Chlorcalciumrohr. Der dritte Tubus *C* dient zum Einführen der zu lösenden Substanz. Bei Ausführung der Messung wird das Kölbchen mit einer gewogenen oder auch mittels Pipette abgemessenen Quantität Lösungsmittel beschickt, und, von dem Asbestmantel *M* zum Schutze gegen zu raschen Wärmeaustausch umgeben, mittels einer konstant brennenden und passend regulirten Gasflamme erhitzt; man richtet die Wärmezufuhr so ein, dass etwa alle 10—20 Sekunden aus dem Rückflusskühler *B* ein Tropfen herunterfällt. Um die oberen Theile des Apparates gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten, von denen die obere kreisförmig ausgeschnitten ist, als Unterlage. Die Wärmezufuhr wird grösstentheils durch den am Boden des Siedegefässes angebrachten Platindraht vermittelt, welcher die untere Asbestplatte berührt; in Folge dessen entwickeln sich die Dampfblasen in der kochenden Flüssigkeit an seinem oberen Ende, müssen wegen des Füllmaterials in Schlangenlinien die darüberstehende Flüssigkeit passiren und haben so die genügende Zeit, sich mit ihr in das dem äusseren Drucke und der Konzentration der Lösung entsprechende Temperaturgleichgewicht zu setzen. Nachdem die Temperatur bis auf wenige Tausendstel Grad konstant geworden ist, wird der zu lösende Körper in gewogenen Quantitäten durch den Tubus *C* eingeführt, und zwar feste Körper in Gestalt grösserer Stücke oder in Pastillenform, flüssige mittels der beigezeichneten Pipette (Fig. 22). Wie bei der

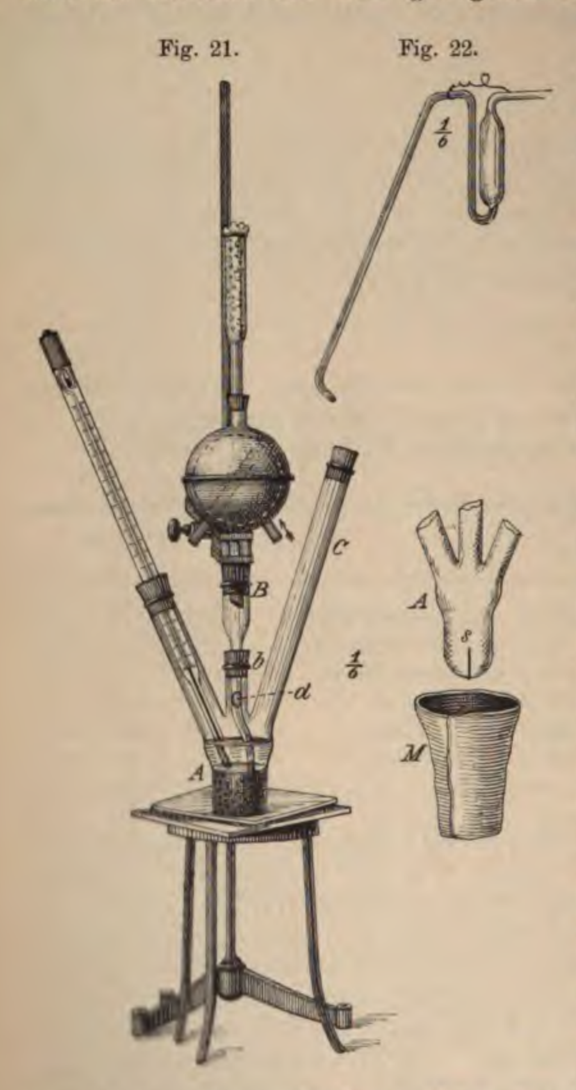
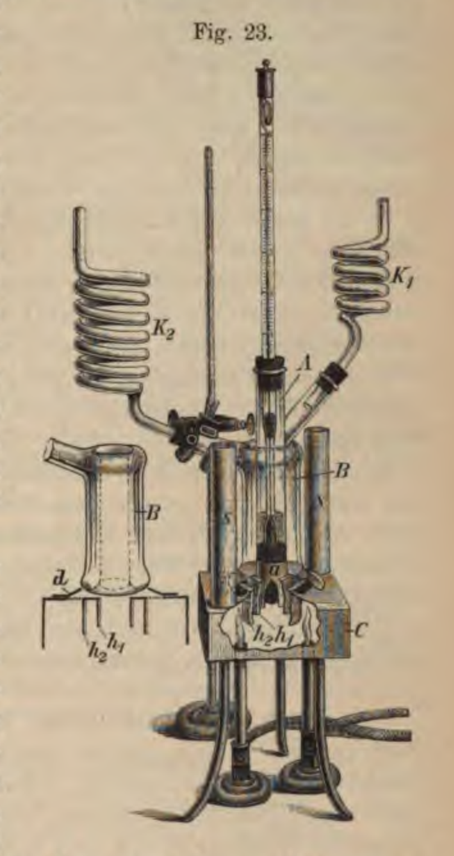


Fig. 21. Fig. 22.

Gefriermethode empfiehlt es sich auch hier, mehrere Bestimmungen hinter einander mit immer zunehmenden Koncentrationen auszuführen.

Späterhin hat Beckmann [1]) eine abgeänderte Form seines Siedeapparates beschrieben, wodurch die Methode auch für höher siedende Lösungsmittel brauchbar gemacht und gleichzeitig in eine Form gebracht worden ist, die mit bedeutend weniger Lösungsmittel und zu lösender Substanz genaue Bestimmungen ermöglicht. Das Siedegefäss *A* (Fig. 23), welches dieselbe Form wie das Gefriergefäss des S. 252 beschriebenen Apparates erhalten hat, ist 2,5 cm weit, am Boden mit eingeschmolzenem Platindrahte versehen und erhält eine 3—4 cm hohe Füllung von Glaskügelchen; mittels eines Korks wird das Thermometer eingesetzt. Das Siedegefäss ist vom (besonders gezeichneten) Dampfmantel *B* umgeben, worin etwa 20 ccm Lösungsmittel sich befinden; zwischen beiden liegt eine unten vorstehende Rolle Asbest *a* und beide sind mit den Luftkühlern $K_1$ und $K_2$ versehen, die bei leicht siedenden Lösungsmitteln durch kleine Liebig-sche Kühler ersetzt werden.

Fig. 23.




Zum Heizen können gewöhnliche Bunsenbrenner dienen, welche gemäss der Zeichnung seitlich am Dampfmantel aufzustellen sind. Wo die Flammen auf die Heizfläche treffen, befinden sich mit Drahtnetz und Asbestpapier beklebte sichelförmige Ausschnitte, die ihrerseits vom Rande *d* eines Asbestschälchens überwölbt werden. Die Ringe $h_1$ und $h_2$ sollen das Siedegefäss vor direkter Flammenwirkung schützen; *s s* sind Abzugsröhren aus Asbestpapier für die Flammengase. Nöthigenfalls heizt man ausserdem noch das Siedegefäss selber durch eine dasselbe nicht ganz berührende Sparflamme; meistens ist jedoch die von dem Dampfmantel zugeführte Wärme ausreichend, um auch die innere Flüssigkeit in volles Sieden zu bringen. Das richtige Sieden wird ebenso, wie bei der älteren Form, an der konstanten Einstellung des Thermometers erkannt.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 223 (1891); vgl. ferner ibid. Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, ibid. **18.** 473 (1895).

**Untersuchung flüchtiger Stoffe.** Die Benutzung der oben angegebenen Formel setzt voraus, dass der gelöste Stoff an der Verdampfung nicht Theil nimmt, eine Bedingung, die erfahrungsgemäss hinreichend erfüllt ist, wenn der Siedepunkt der gelösten Substanz ca. 130° über dem des Lösungsmittels liegt.

Nimmt der gelöste Stoff merklich an der Verdampfung Theil, so besitzt er nach S. 153 gleiches Molekulargewicht als Dampf und im Zustande der Lösung, wenn der Partialdruck seines Dampfes der Koncentration in der Lösung proportional ist, oder mit anderen Worten, wenn der Dampf der gelösten Stoffe dem Henry'schen Absorptionsgesetze folgt; hat die gelöste Substanz ein anderes Molekulargewicht, als im Gaszustande, so treten sehr auffallende Abweichungen von einfacher Proportionalität auf, auf deren Gesetze wir im dritten Buche, Kap. III, näher zu sprechen kommen werden.

Es bietet keine Schwierigkeit[1]), auf Grund dieser Betrachtungen die Theorie des Siedeapparates für den Fall zu erweitern, dass der gelöste Stoff eigene Spannung besitzt; hier wollen wir jedoch nur kurz andeuten, dass der Siedeapparat auch in diesem Falle Auskunft über den Molekularzustand der gelösten Substanz zu geben im Stande ist. Hinreichende Flüchtigkeit der gelösten Substanz vorausgesetzt, wird sich nämlich offenbar die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes darin äussern, dass die Siedepunktsänderungen (die in diesem Falle je nach Umständen [vgl. auch S. 110] in einer Erhöhung oder Erniedrigung bestehen können) der Koncentration proportional sind; in diesem Falle besitzt die Substanz in Lösung gleichen Molekularzustand, wie als Dampf. Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so findet auch nicht entfernt Proportionalität zwischen Siedepunktsänderung und Koncentration statt.

Für Messungen nach der Gefriermethode ist es natürlich völlig gleichgültig, ob die gelöste Substanz leicht flüchtig ist, oder nicht.

**Löslichkeitserniedrigung.** Eine dritte Methode, welche in neuerer Zeit zu den beiden soeben beschriebenen Raoult-van't Hoff'schen Methoden hinzugekommen ist, beruht auf dem vom Verfasser theoretisch und experimentell begründeten Satze (S. 140 u. 149), wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit, welche ein Lösungsmittel (z. B. Aether) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber in Folge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle des fremden Stoffes, dividirt durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist. Bezeichnet also $L$ die Löslichkeit des reinen, $L'$ die Löslichkeit des mit $m$ g Substanz auf 100 g versetzten Lösungsmittels dem zweiten gegenüber, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz genau wie aus der Dampfdruckerniedrigung (S. 256) in lauter direkt bestimmbaren Grössen ausgedrückt zu

1) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8. 16 (1891); Beckmann, ibid. [illegible]

$$M = M_0 \frac{mL'}{100\,(L - L')},$$

worin $M_0$ das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels, welches ihm gelöst im zweiten zukommt, bedeutet.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten kann man sich einer beliebigen chemischen oder physikalischen Methode bedienen, und zwar gebraucht man nicht die absoluten Werthe jener, sondern nur das Verhältniss der Löslichkeiten vor und nach dem Zusatze der Substanz. Bei Anwendung von Aether und Wasser[1]) kann man sich vortheilhaft zur Bestimmung der Aenderung der Löslichkeit des Beckmann'schen Gefrierapparates bedienen, welcher mit 20 ccm Aether und 5 ccm Wasser beschickt wird. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei derjenigen Temperatur, welche der durch seinen der Sättigung entsprechenden Aethergehalt bedingten Gefrierpunktserniedrigung (— 3,85°) entspricht. Löst man nun einen dritten Stoff im Aether auf, so sinkt nach dem voranstehenden Satze die Löslichkeit des Aethers im Wasser seinem Molekulargehalte an fremder Substanz entsprechend, und der Gefrierpunkt des Wassers wird steigen. Diese Gefrierpunktserhöhung lässt sich scharf bestimmen, und die Methode ist, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, derselben Genauigkeit fähig, wie die Raoult-van't Hoff'schen. Voraussetzung ist, ähnlich wie bei Bestimmungen nach der Siedemethode die Nichtflüchtigkeit, so hier die Unlöslichkeit der betreffenden Substanz in Wasser.

Die obige Methode ist weiter ausgearbeitet von F. W. Küster (Ber. deutsch. chem. Ges. **27.** 324 u. 328, 1894), der als das eine Lösungsmittel Phenol, als das andere eine gesättigte Kochsalzlösung wählt und die Löslichkeit des Phenols titrimetrisch bestimmt; ferner von Tolloczko (Zeitschr. physik. Chem. **20.** 389, 1896), der die in Folge Abnahme der Löslichkeit in Folge fremden Zusatzes aus einer relativ grossen Menge Wasser aufgenommene Aethermenge direkt an der Volumzunahme des letzteren abliest; die letztgenannte Methode dürfte besonders bei Untersuchung koncentrirter Lösungen an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lassen.

**Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.** Eine sehr einfache und genaue Methode, um den Molekularzustand eines Stoffes in zwei, einander nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten mit einander zu vergleichen, besteht in der Bestimmung der Abhängigkeit seines Theilungsverhältnisses von der Koncentration; es ist dieses nämlich davon unabhängig, wenn dem gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln der gleiche Molekularzustand zukommt (S. 154); wenn letzteres nicht der Fall ist, so variirt der Theilungskoefficient mit der Koncentration in ausgesprochenster Weise. (Näheres darüber im dritten Buche, Kap. III.)

**Rolle des Lösungsmittels.** Die im Vorangehenden dargelegten Methoden, um das Molekulargewicht von in Lösung befindlichen Stoffen zu bestimmen, beruhen sämmtlich auf dem gleichen Prinzipe, welches

---

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 573 (1890).

eben in der Messung ihres osmotischen Druckes und seiner Verwerthung im Sinne der von *van't Hoff* verallgemeinerten *Avogadro*'schen Regel besteht. Demgemäss haben bis jetzt diese Methoden, die an sich so verschiedenartig zu sein scheinen, immer zu dem gleichen Resultate geführt, wo es sich um die Untersuchung gleicher in gleichen Lösungsmitteln gelöster Stoffe handelte. Wohl aber sind zahlreiche Fälle bekannt, in denen dem nämlichen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln ein *verschiedener Molekularzustand* zukommt; so besteht Essigsäure in Benzol zu nicht zu geringer Koncentration gelöst fast ausschliesslich aus der Formel $(CH_3COOH)_2 = 120$, in Aether aus der Formel $CH_3COOH = 60$ entsprechenden Molekülen, und in Wasser ist sie, wie wir später sehen werden, sogar elektrolytisch in die Ionen $\overset{-}{CH_3COO}$ und $\overset{+}{H}$ gespalten; im Gaszustande schliesslich finden wir diesen Stoff je nach den äusseren Umständen mehr oder weniger vollständig aus den „normalen" Molekülen $CH_3COOH$ bestehend.

Dieses Resultat spricht natürlich keineswegs gegen die Richtigkeit der Methode und ist auch nicht einmal befremdlich; der Molekularzustand eines vergasten oder gelösten Stoffes ändert sich eben nicht nur mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, wofür ja zahllose Beispiele vorliegen, sondern er kann auch je nach der Natur des Lösungsmittels, von dem wir den Stoff lösen lassen, ein verschiedener werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht die veränderte Molekulargrösse eines im Gaszustande und eines in Lösung befindlichen Stoffes auf *eine chemische Einwirkung* des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser Frage beansprucht hervorragendes Interesse, war zu erbringen jedoch zur Zeit nicht möglich. Denn es muss betont werden, dass eine etwaige Verbindung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des zu geringer Koncentration gelösten Stoffes *keine Aenderung der gelösten Molekülzahl und daher auch keine des osmotischen Druckes der letzteren zur Folge hat*, so dass sie auch nicht in den für die Gefrierpunktserniedrigung etc. erhaltenen Zahlen zum Ausdrucke gelangt. Ob vielleicht die „*dissociirende Kraft*" (*Beckmann*) gerade des Wassers als Lösungsmittels in seiner Fähigkeit, mit den gelösten Stoffen eine Verbindung einzugehen, sie zu hydratisiren, begründet ist, wissen wir nicht, und wir kennen weder einen gewichtigen Grund, der dafür, noch einen, der dagegen spräche. Und es gilt allgemein, was oft übersehen wurde, dass die osmotische Methode über eine etwaige Zusammenlagerung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes keinen Aufschluss giebt. (Näheres siehe Buch III Kap. 2.)

Ebenso muss vor einem zweiten, oft begangenen Irrthume bezüglich obiger Methode gewarnt werden; man hat gemeint, dass sie auch über die Molekulargrösse des Lösungsmittels selber im tropfbarflüssigen Zustande Aufschluss gäbe. So meinten *Raoult* und *Recoura*[1]),

---

[1]) Compt. rend. **110.** 402; Zeitschr. physik. Chem. **5.** 423 (1890).

als sie für die Dampfdruckerniedrigung der Essigsäure anstatt der Formel (S. 256)

$$M = 60 \frac{mp'}{100\,(p - p')},$$

worin 60 das Molekulargewicht der Essigsäure bedeutet,

$$M = 1{,}61 \,.\, 60 \frac{mp'}{100\,(p - p')}$$

fanden, schliessen zu dürfen, dass das Molekulargewicht flüssiger Essigsäure

$$M_0 = 1{,}61 \,.\, 60 = 97$$

zu setzen sei. Dieser Schluss ist jedoch nicht begründet, vielmehr erklärt sich der Befund jener Forscher sehr einfach daraus, dass die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes bei der Versuchstemperatur (118°) nahe 1,61mal so gross ist, als dem theoretischen Werthe (2,08) entspricht, und dass das hieraus berechnete Molekulargewicht (97) in die Formel eingesetzt werden muss. Gleichzeitig beweisen diese Versuche, dass der osmotische Druck gelöster Substanzen der normale ist, d. h. den Gasgesetzen gehorcht, auch wenn der Dampf des Lösungsmittels sich abnorm verhält.

Auf eine Beziehung, die zwischen der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstante zu bestehen scheint, werden wir in Kap. 7 dieses Buches zu sprechen kommen.

**Molekulargewicht von stark komprimirten Gasen und von Flüssigkeiten.** Eine auf stark komprimirte Gase und auf Flüssigkeiten allgemein anwendbare Methode zur direkten Bestimmung des Molekulargewichts besitzen wir nicht. Die Uebertragung der Regel von Avogadro, dass gleiche Volumina bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleichviel Moleküle enthalten, auch auf derartige Substanzen entbehrt nicht nur jeder Begründung, sondern ist direkt unwahrscheinlich. Es wurde bereits S. 237 darauf hingewiesen, dass der weitere Ausbau der Theorie von van der Waals vielleicht zur Lösung dieser Frage führen wird; man kann wohl zur Zeit so viel mit einiger Sicherheit behaupten, dass diejenigen Substanzen, die den Forderungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände, wie z. B. die Halogenderivate des Benzols (S. 230), wenigstens im Grossen und Ganzen genügen, im Zustande als stark komprimirtes Gas oder als Flüssigkeit gleiche Molekulargrösse besitzen, wie im Zustande verdünnten Gases oder verdünnter Lösung, und es liegt gewiss die Annahme nahe, dass, wenn eine Substanz sehr grosse Abweichungen von der Theorie der übereinstimmenden Zustände aufweist, dieselben durch eine Aenderung ihrer Molekulargrösse bei der Kompression oder bei der Verflüssigung hervorgebracht seien. Es scheint, dass der Vergleich des Druckes und des Molekularvolums des gesättigten Dampfes einer Substanz mit den Werthen, welche diese Grössen unter übereinstimmenden Umständen für Fluorbenzol annehmen, am vortheilhaftesten

zur Entscheidung obiger Frage heranzuziehen sein wird, weniger der des Molekularvolumens der Flüssigkeit, das vermuthlich durch eine Polymerisation der Moleküle nur sehr wenig geändert wird.

Eine Reihe wichtiger Kriterien sind von obigen Gesichtspunkten aus von Guye (Archives des Sciences Phys. et Nat. de Genève **31.** 38, 1894) angegeben worden: 1. Die kritische Dichte ist (S. 232) bei den meisten Substanzen das 3,8fache der nach den Gasgesetzen zu berechnenden; in den Fällen, wo das Verhältniss merklich grösser (z. B. 4,0) ist, muss auf Polymerisation geschlossen werden. — 2. Ebenso, wenn die Regel von Cailletet und Mathias (S. 230) nicht stimmt, d. h. das arithmetische Mittel der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf nicht linear mit der Temperatur abnimmt. — 3. Wenn die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur ein Maximum erreicht, so ist die Flüssigkeit stärker polymerisirt als der gesättigte Dampf. — 4. Wenn die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit diejenige einer anderen Flüssigkeit schneidet, welche nach den obigen Kriterien im flüssigen Zustande nicht polymerisirt ist, so ist die erstere als polymerisirt anzusehen.

Eine sehr aussichtsvolle Methode, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, verdankt man Eötvös[1]), der durch eine Reihe Versuche folgende auffallende Gesetzmässigkeit fand; bezeichnet $\gamma$ die in Dynen ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (S. 60), $\mathfrak{v}$ ihr Molekularvolum (Molekulargewicht mal spezifischem Volum, d. h. den von einem Mol der Flüssigkeit eingenommenen Raum), so gilt die Beziehung

$$\gamma \mathfrak{v}^{\frac{2}{3}} = k\,(T - T_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin $T_0$ eine von der kritischen nicht sehr verschiedene Temperatur und $k$ eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante bedeutet. Diese Beziehung wurde späterhin von Ramsay und Shields[2]) eingehend experimentell geprüft und ein guter Anschluss an die Beobachtungen dadurch erzielt, dass Gleichung (1) auf die Form

$$\gamma \mathfrak{v}^{\frac{2}{3}} = k\,(\tau - d) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gebracht wurde, worin $\tau$ abwärts von der kritischen Temperatur zu zählen und $d$ in der Regel nahe gleich 6 zu setzen ist; Gleichung (2) gilt jedoch genau nur, wenn $\tau$ grösser als ca. 35° gewählt wird, erstreckt sich also nicht auf die nächste Nachbarschaft des kritischen Punktes.

Denken wir uns das Mol der betreffenden Flüssigkeit in Kugelgestalt, so ist ihr Radius $\sqrt[3]{\mathfrak{v}}$, ihre Oberfläche also $\mathfrak{v}^{\frac{2}{3}}$ proportional, und es ist demgemäss $\gamma \mathfrak{v}^{\frac{2}{3}}$ eine der molekularen Oberflächenenergie der Kugel proportionale Grösse. Die Gleichungen (1) und (2) besagen dann einfach, dass der Temperaturkoefficient der molekularen Oberflächenenergie (in nicht zu grosser Nähe des

[1]) Wied. Ann. **27.** 452 (1886).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **12.** 433 (1893).

kritischen Punktes) unabhängig von der speziellen Natur der Flüssigkeit ist.

Setzen wir die molekulare Oberflächenenergie gleich $\gamma v^{\frac{2}{3}}$, so ist ihr Temperaturkoefficient $k$ nach Eötvös 2,27, nach Ramsay und Shields 2,12.

Man kann das Gesetz von Eötvös auch so aussprechen: die zur Bildung der Oberfläche eines kugelförmigen Mols einer Flüssigkeit verbrauchte Arbeit ändert sich für alle Flüssigkeiten in gleicher Weise mit der Temperatur. Dasselbe gilt nach Avogadro's Regel für die zur Entstehung eines Mols eines Gases unter einem konstanten Druck verbrauchte Arbeit; in letzterem Falle ist ja diese Arbeit nach der Gasgleichung einfach der absoluten Temperatur proportional.

Es verhalten sich normal, d. h. es liefern für den Temperaturkoefficienten der molekularen Oberflächenspannung einen nahe an 2,12 liegenden Werth u. A. folgende Flüssigkeiten:

| | $k$ | | $k$ |
|---|---|---|---|
| Benzol . . . . . | 2,17 | Benzaldehyd . . . | 2,16 |
| Chlorbenzol . . . | 2,08 | Nitrobenzol . . . | 2,09 |
| Tetrachlorkohlenstoff | 2,11 | Anilin . . . . . | 2,05 |
| Aethyläther . . . | 2,17 | Pyridin . . . . . | 2,23 |
| Schwefelkohlenstoff . | 2,02 | Phosphorchlorür . . | 2,10 |

ferner eine grosse Reihe untersuchter Ester[1]).

Anomale (niedrigere und von der Temperatur abhängige) Werthe von $k$ liefern die Alkohole (1,0—1,6), die organischen Säuren (0,8—1,6), Aceton (1,8), Propionitril (1,5), Nitroäthan (1,7), Wasser (0,9—1,2). Um den Normalwerth der Temperaturkoefficienten zu erhalten, müsste bei diesen Flüssigkeiten der Werth des Molekulargewichts erhöht, d. h. auf Association der Moleküle geschlossen werden. Allein eine sichere Berechnung des Grades der Association aus der Abweichung vom Normalwerth scheint bei dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich, insbesondere ist die von Ramsay benutzte Berechnungsweise grossen Bedenken unterworfen.

An einer sicheren theoretischen Ableitung der Regel von Eötvös fehlt es zur Zeit; vgl. darüber die Bemerkungen von mir (Jahrbuch der Chemie **3.** 18, 1893) und besonders die ausführliche Studie von van der Waals (Zeitschr. physik. Chem. **13.** 713, 1894). Aus den bisherigen Resultaten ist wohl nur Folgendes mit einiger Sicherheit zu schliessen: 1. Wenn eine Substanz im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande das gleiche Molekulargewicht besitzt, so beträgt $k$ nahe 2,12, wenn zur Berechnung der molekularen Oberflächenenergie dieser Werth des Molekulargewichts benutzt wird. — 2. Man findet für $k$ einen kleineren Werth als 2,12, wenn das Molekulargewicht im flüssigen Aggregatzustande grösser ist, als im gasförmigen, allein es ist eine offene Frage, ob für $k$ allein das mittlere Molekulargewicht der Flüssigkeit und nicht auch das des Dampfes bestimmend ist. —

---

[1]) Ramsay u. Aston, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 98 (1894). — Vgl. auch die S. 98 erwähnte Arbeit von Schenck.

Möglicherweise liesse sich empirisch durch Untersuchung der Kapillarspannung von Gemischen eine Regel ausfindig machen, um bei sich associirenden Flüssigkeiten das mittlere Molekulargewicht aus dem beobachteten Werth von $k$ ableiten zu können.

Eine dritte Methode, die zur Untersuchung des Molekularzustandes einer Flüssigkeit benutzt werden kann, siehe im Kap. 5 dieses Buches, Abschnitt Siedepunktsregelmässigkeiten. Von Linebarger[1]) ist ferner in einer interessanten Studie über die Dampfspannung von Gemischen der Partialdruck der Komponenten zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, ob Association stattfindet. — Es sei am Schlusse dieses Abschnittes noch betont, dass alle hier erwähnten Methoden mit bemerkenswerther Uebereinstimmung darauf hinweisen, dass die Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten sich nicht polymerisirt, wohl aber gewisse Körperklassen, wie die Säuren, Alkohole und besonders das Wasser im flüssigen Aggregatzustande Komplexe (vielleicht vorwiegend Doppelmoleküle) bilden, wozu die letzterwähnten Stoffe auch im gasförmigen und gelösten Zustande Neigung verrathen.

Von Guye[2]) ist versucht worden, die kritische Dichte zur Entscheidung der Frage nach dem Molekularzustand beim kritischen Punkte zu verwenden, doch dürften gerade die bisherigen Messungen dieser Grösse zu unsicher und zu spärlich sein, um die Basis eines weiteren Vordringens in dieser Richtung bilden zu können.

**Molekulargewicht fester Stoffe.** An einem Wege, der zur Kenntniss des Molekulargewichts fester Stoffe führt, fehlt es zur Zeit, wie ja überhaupt unsere molekularen Vorstellungen über die Natur der festen Aggregatzustände noch sehr vage sind (S. 238). — Etwas hoffnungsvoller sieht die Sache für die in verdünnter fester Lösung befindlichen Stoffe aus, auf die möglicherweise Avogadro's Regel Anwendung finden kann (S. 169).

Die auf letzterem Wege gewonnenen Resultate sind noch Bedenken unterworfen; vgl. dazu Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 137 (1892), Küster, ibid. **13.** 445 (1894), **17.** 357 (1895), Hoitsema, ibid. **17.** 1 (1895), Würfel, Dissertation. Marburg 1896.

IV. Kapitel.

# Konstitution der Moleküle.

**Allotropie und Isomerie.** Die Eigenschaften aller Stoffe ändern sich mit den äusseren Bedingungen, unter denen wir sie untersuchen. Diese äusseren Bedingungen, welche auf das physikalische wie chemische Verhalten der Stoffe den grössten Einfluss ausüben, sind in erster Linie Temperatur und Druck; aber auch Magnetisirung,

[1]) Amer. Chem. Journ. **17.** 615. 690 (1895).

[2]) Compt. rend. **112.** 1257 (1891); ausführlicher: Thèse, Paris 1891.

Elektrisirung, Belichtung etc. vermag je nach Umständen auf die Eigenschaften in dem einen oder anderen Sinne modifizirend einzuwirken. Einer Beschreibung des Verhaltens eines chemisch individualisirten Stoffes muss also stets die Angabe zugefügt werden, unter welchen äusseren Bedingungen es untersucht worden ist.

Ferner sind unter allen Umständen die Eigenschaften zweier Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung verschieden; im physikalischen wie chemischen Verhalten einer Verbindung tritt stets eine Aenderung ein, wenn wir auch nur ein Atom in ihrem Moleküle durch ein anderes ersetzen, aber diese Aenderung ist von sehr variablem Betrage. Atome, die sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass der ganze Habitus der Verbindung eine durchgreifende Umwandlung erfährt, nennen wir chemisch verwandt; in den Elementen, welche eine Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 185) ausfüllen, haben wir eine Anzahl Gruppen derartiger chemisch verwandter Elemente kennen gelernt. Wenn also häufig auch die Aenderung der Eigenschaften einer Verbindung bei Ersatz eines Atoms durch dasjenige eines ähnlich sich verhaltenden Elementes nur eine geringfügige ist, so ist sie doch in allen Fällen unzweifelhaft vorhanden; zwei in allen Eigenschaften sich gleich verhaltende Stoffe müssen also gleiche Zusammensetzung besitzen.

Keineswegs aber ist der umgekehrte Schluss zulässig, dass, wenn sich zwei Stoffe, unter gleichen äusseren Bedingungen untersucht, verschieden verhalten, sie auch von verschiedener Zusammensetzung sein müssen. Weder bei Elementen noch bei Verbindungen trifft dies zu, wie bereits die Fähigkeit der Stoffe lehrt, unter gleichen äusseren Bedingungen verschiedenen Aggregatzustand anzunehmen. Wir kennen ferner viele im festen Aggregatzustande befindliche Elemente in verschiedenen Modifikationen, die wir „allotrope Zustände“ nennen; Phosphor ist uns in der gelben und rothen Modifikation bekannt, und dies Element ist in diesen beiden Zuständen bei gleichen äusseren Bedingungen so sehr in seinem physikalischen Verhalten, wie in seiner chemischen Reaktionsfähigkeit verändert, dass man leicht glauben möchte, zwei auch stofflich verschiedene Körper vor sich zu haben; Kohle kommt in der Natur als Diamant, Graphit und sogenannter amorpher Kohlenstoff vor; Schwefel erscheint je nach seiner Darstellungsweise in rhombischer oder in monosymmetrischer Krystallform u. s. w. Worauf die Verschiedenheit der allotropen Modifikationen starrer Elemente zurückzuführen ist, wissen wir nicht; aber im Sinne der atomistischen Hypothese liegt die Annahme nahe, dass die Atome in verschiedener Anzahl oder in verschiedener Weise zum Molekülverbande zusammengetreten sind. Nähere Anhaltspunkte zur Prüfung dieser Annahme fehlen uns freilich zur Zeit, da einen Einblick in die molekulare Konstitution fester Stoffe zu gewinnen bisher nicht möglich war.

Viel häufiger noch finden wir den Fall, dass eine chemische Verbindung, und zwar nicht nur in fester Form, sondern in allen Aggregatzuständen, in verschiedenen Modifikationen vorkommen

kann. Derartige Verbindungen nennen wir isomer[1]); gerade bei Erklärungen der Isomeriefälle hat die Molekularhypothese Ausgezeichnetes geleistet, indem sich an ihrer Hand neue Fälle isomerer Verbindungen häufig haben auffinden lassen, und umgekehrt finden wir in der Geschichte der theoretischen Chemie wiederholt die Thatsache, dass das Bestreben, gewisse neue Isomerieverhältnisse aufzuklären, zu einem weiteren kühnen Ausbau der Molekularhypothese geführt hat, welcher seinerseits wiederum fördernd auf die experimentelle Forschung zurückwirkte.

**Konstitution der Moleküle.** Man kann nun zunächst fragen, ob die Verschiedenheiten der Eigenschaften isomerer Verbindungen in einer Verschiedenheit der Molekulargrösse begründet, also darauf zurückzuführen sei, dass die Atome zum Moleküle der Verbindung zwar in gleichem Mengenverhältniss, aber in ungleicher Zahl sich vereinigt haben. Die Erfahrung antwortet hierauf, dass zwar häufig dieser Umstand sicherlich zur stofflichen Verschiedenheit beiträgt, aber keineswegs zur Erklärung aller Isomerieverhältnisse hinreichend ist. Neben Stoffen von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Molekulargrösse, wie Acetylen, $C_2H_2$, und Benzol, $C_6H_6$ (Isomerie im weiteren Sinne oder Polymerie), sind besonders unter den Kohlenstoffverbindungen viele Stoffe bekannt, die bei von einander aufs deutlichste abweichendem physikalischen und chemischen Verhalten gleiche Molekulargrösse mit gleicher Zusammensetzung vereinen (Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie).

Die Existenz der metameren Verbindungen giebt uns ein Mittel an die Hand, zu bestimmteren Vorstellungen über die Art des Zusammentritts der Atome zum Molekül überzugehen; sie schliesst zunächst die Annahme aus, dass die Atome einer chemischen Verbindung im Molekülverbande, ähnlich etwa wie die Moleküle eines homogenen Flüssigkeitsgemisches, alle nur denkbaren Lagen gegen einander einnehmen können; andernfalls müsste ja, ebenso, wie durch Zusammenbringen bestimmter Substanzmengen verschiedener Stoffe nur ein einziges physikalisches Gemisch von ganz bestimmten Eigenschaften erzeugt werden kann, so auch bei einem Zusammentritt einer gewissen Anzahl Atome verschiedener Elemente zum Moleküle einer chemischen Verbindung die letztere immer von gleichen Eigenschaften resultiren, was eben durch die Möglichkeit, zu metameren Verbindungen zu gelangen, widerlegt wird. Es muss vielmehr die Annahme gemacht werden, dass zwischen den Atomen im Moleküle gewisse Kräfte wirksam sind, welche ihre relative Lage bestimmen, und dass je nach der Art des Zusammentritts der Atome diese relative Lage wechseln kann. Die Verschiedenheiten des physikalischen und chemischen Verhaltens metamerer Verbindungen müssen also auf eine Verschieden-

[1]) Ein Beispiel einer Isomerie bei einem Elemente ist gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon.

heit der Anordnung der Atome im Moleküle, oder, wie man sagt, auf eine verschiedene Konstitution des Moleküls zurückgeführt werden.

Man darf sich nicht verhehlen, dass man im Bestreben, die Atomistik vom dargelegten Gesichtspunkte aus weiter zu verfolgen und zu bestimmten Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül überzugehen, ein Gebiet von völlig hypothetischer Natur zu betreten sucht, welches wohl kaum je auf andere Weise als getragen von den Schwingen kühner Phantasie wird erreicht werden können. Die aus diesem Grunde wohl gelegentlich an die vorsichtige Naturforschung gerichtete Forderung, von einem derartigen Bemühen überhaupt Abstand zu nehmen, erscheint trotzdem unberechtigt; denn eine solche Forderung würde einerseits dem Verzicht auf den Gewinn anschaulicher Vorstellungen über manch wichtige Naturerscheinung gleichkommen, deren weder der Experimentator noch der Theoretiker entrathen kann, und andrerseits wenig dem Grundprinzip naturwissenschaftlicher Methodik entsprechen, welche eine als so nützlich und fruchtbringend erkannte Hypothese, wie sie die atomistische ist, bis in alle Konsequenzen zu verfolgen gebietet.

**Die chemischen Kräfte.** Weder über die Natur der Kräfte, welche die Atome im Molekülverbande zusammenhalten und sie daran hindern, ihrer Wärmebewegung folgend auseinanderzufahren, noch über ihr Wirkungsgesetz wissen wir zur Zeit etwas Bestimmtes; doch haben wir viele Gründe zu der Annahme, dass diese chemischen Kräfte ähnlich wie die zur Erklärung der Kapillaritäts- und verwandter Erscheinungen angenommenen nur in unmittelbarer Nähe der Atome wirken und mit der Entfernung sehr schnell abnehmen. Zur Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Elemente und der verschiedenen Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verbindungen an einander gekettet sind, müssen wir ferner annehmen, dass die gegenseitige Wechselwirkung der Atome mit der Natur der letzteren im höchsten Maasse sich ändert; zur Erklärung des Umstandes ferner, dass auch gleichartige Atome zu einem Moleküle sich vereinigen können, müssen wir weiterhin annehmen, dass auch zwischen den Atomen des gleichen Elementes chemische Kräfte wirksam sind, welche ebenfalls mit seiner Natur ausserordentlich variabel sind.

Die Beantwortung der Frage, wie diese Kräfte mit der Natur der reagirenden Elemente variiren, wird ausserordentlich erschwert durch den Umstand, dass in der überwältigenden Mehrzahl von Reaktionen nicht eine einzige Wechselwirkung, sondern der Unterschied mehrerer Wechselwirkungen zur Geltung kommt. Bei der Bildung von Jodwasserstoff z. B.

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

ist keineswegs die sogenannte Affinität zwischen Wasserstoff und Jod allein maassgebend, sondern bevor je ein Atom der beiden reagirenden Elemente in Wechselwirkung treten kann, muss das Band gelockert

sein, welches je zwei Atome derselben im Molekül $H_2$ und $J_2$ zusammenhält. Geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts vor sich (wie es bei nicht zu hohen Temperaturen geschieht), so kommt sie gegen die Affinität der H- und J-Atome unter einander und im Sinne der Affinität zwischen H und J zu Stande; geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich (wie es bei hoher Temperatur geschieht), so kommt sie umgekehrt gegen die Affinität der zwischen verschiedenartigen und im Sinne der zwischen den gleichartigen Atomen wirkenden Affinität zu Stande, und ähnlich liegt die Sache bei fast allen näher studirten Reaktionen, so dass aus dem Verlauf einer Reaktion in den seltensten Fällen ein einfacher Schluss auf die Intensität der chemischen Kräfte gestattet ist. Die Affinität ändert sich mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes sicherlich in allen Fällen, wenn auch qualitativ sehr verschieden; aber wo die Aenderung zu suchen ist, bleibt uns häufig gänzlich unbekannt. Wir vermögen z. B. nicht anzugeben, wie im obigen Falle die Affinität zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Atomen mit der Temperatur sich ändert; wir können aus dem Reaktionsverlaufe nur schliessen, dass bei niederer Temperatur die Affinität zwischen den ungleichartigen, bei höherer Temperatur diejenige zwischen den gleichartigen überwiegt.

Um zu einem näheren Einblick in die Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte zu gelangen, muss man offenbar auf diejenigen Reaktionen zunächst das Augenmerk richten, wo jene in möglichster Einfachheit zum Ausdruck gelangen; diese ist nun dort anzutreffen, wo ein Molekülkomplex in einfachere sich spaltet (Dissociation) oder umgekehrt mehrere Moleküle zu einem komplizirten zusammentreten (Addition); hier geht der chemische Umsatz entweder gegen den Sinn oder im Sinne nur einer Affinität vor sich. Der einfachste Fall ist hier wiederum der, dass zwei Elementaratome zu einem Moleküle sich vereinigen, oder umgekehrt ein zweiatomiges Molekül eines Elementes sich spaltet, wie es z. B. bei der Dissociation des Joddampfes der Fall ist:

$$J_2 = J + J.$$

Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen diese Reaktionen zu Stande kommen, unterrichtet uns über die Affinität, die zwischen den betreffenden Elementaratomen wirksam ist; von einem eingehenden Studium solcher einfachen Fälle dürfte vielleicht am ersten ein Fortschritt in diesen Fragen zu erhoffen sein, welche bisher ihrer Beantwortung so fern liegen.

**Valenzlehre.** Ohne auf bestimmte Vorstellungen über die Natur der chemischen Affinität einzugehen, war es möglich, die Art der Verkettung der Atome im Molekül nach einem gewissen Schema zu bezeichnen, welches den Ueberblick und die Klassifizirung der chemischen Verbindungen nicht nur ausserordentlich erleichtert, sondern auch ihre Reaktionsfähigkeit in mancher Hinsicht verständlich und dem Gedächt-

nisse leicht fassbar macht. Viele Beobachtungen führten zur Erkenntniss, dass häufig Elemente oder Radikale sich im Molekülverbande gegenseitig ersetzen können, ohne dass die Eigenschaften und insbesondere die Reaktionsfähigkeit der Moleküle eine durchgreifende Aenderung erfährt. In sehr vielen Fällen ist es z. B. möglich gewesen, in das Molekül an Stelle des Wasserstoffatoms ein Atom der Elemente F, Cl, Br, J, Li, Na, K etc. oder gewisse Atomgruppen wie $NH_2$, $NH_4$, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$ etc. einzuführen, immer zwar unter gleichzeitiger Aenderung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Verbindung, aber andrerseits niemals, ohne dass einzelne deutlich ausgesprochene Aehnlichkeiten zwischen der neuen und der ursprünglichen Verbindung bestehen blieben. Diese auf ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gegründete Erfahrung fasste man in dem Satze zusammen, dass solche Elemente oder Radikale einander chemisch gleichwerthig oder äquivalent seien. Andere derartige chemisch gleichwerthige Elemente sind O, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba etc., die ebenfalls im Molekülverbande häufig sich leicht in einer Weise ersetzen lassen, welche den ganzen Habitus der Verbindung nicht von Grund auf ändert; in den Vertikalreihen der auf S. 185 befindlichen Tabelle ist eine Anzahl Gruppen derartiger Elemente aufgeführt.

Man hat nun weiterhin die Beobachtung gemacht, dass auch Elemente von chemisch nicht gleichwerthigen Gruppen häufig einander leicht ersetzen können, aber nicht in der Weise, dass einfach ein Atom eines Elements an Stelle eines anderen in das Molekül eingeführt werden kann, sondern dass dieser Ersatz nur so erfolgt, dass an Stelle einer Anzahl Atome des Elementes der einen Gruppe eine verschiedene Anzahl Atome eines Elementes der anderen Gruppe tritt; zwei Atome H, Li, Na, F, Cl etc. können z. B. häufig ein Atom O, Mg etc. ersetzen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Vergleichung des chemischen Werthes oder der Valenz von zu verschiedenen Gruppen gehörigen Elementen und zu einer quantitativen Bestimmung derselben. Da kein Element bekannt ist, dessen Atome in grösserer Anzahl als eines an Stelle des Wasserstoffes treten können, so gilt die Valenz des letzteren als Einheit, d. h. man bezeichnet den Wasserstoff und verwandte Elemente als einwerthig. Dann müssen der Sauerstoff etc. als zweiwerthig, der Stickstoff, Phosphor etc. als dreiwerthig, Kohlenstoff, Silicium etc. als vierwerthig aufgefasst werden u. s. w.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man gewöhnlich an, dass die chemische Kraft der Elementaratome nicht gleichmässig im Raum nach allen Richtungen wirkt, wie z. B. von der Anziehung eines gravitirenden Massenpunktes oder von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle einer Flüssigkeit vorausgesetzt werden muss, sondern dass die Affinität ausschliesslich oder vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam ist; die Zahl dieser bevorzugten Richtungen oder Strahlen entspricht nach dieser Anschauung dem chemischen Werthe des Atoms. Die chemische Kraft des

Wasserstoffs wirkt also nur nach einer Richtung, diejenige des Sauerstoffs nach zweien, des Kohlenstoffs nach vieren u. s. w. Den Zusammenhalt der Atome im Molekülverbande denkt man sich in der Weise erzeugt, dass je eine von einem Atome ausgehende Kraftlinie in die von einem anderen Atome ausgehende übergeht, dass mit anderen Worten die Valenzen der verschiedenen Atome sich gleichsam gegenseitig sättigen.

Durch die soeben dargelegten Anschauungen erhält man einen Ueberblick, wenn auch nicht über alle existenzfähigen Verbindungen, so doch wenigstens im Grossen und Ganzen über die, welche sich vorzugsweise und leicht bilden und durch relativ grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. So werden zwei einwerthige Elemente, wie Chlor und Wasserstoff, oder zwei zweiwerthige, wie Calcium und Sauerstoff, im Sinne obiger Annahmen und im Einklang mit der Erfahrung zu folgenden Verbindungen von grosser Stabilität

$$H-Cl \text{ und } Ca=O$$

vorzugsweise zusammenzutreten geneigt sein; die verbindenden Striche sollen, wie allgemein üblich, die in einander einmündenden Kraftlinien repräsentiren. Aehnlich wird die Bildungsfähigkeit von Molekülen wie

$$N\begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown H \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & C & -H \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$$

ohne Weiteres verständlich. Dass auch gleichartige Atome zu Molekülkomplexen, wie

$$H-H, \ O=O \ \text{u. s. w.}$$

zusammentreten können, bietet nichts Ueberraschendes, weil man zur Erklärung ihrer Konstitution nach demselben Schema wie bei der Vereinigung ungleichartiger verfahren kann; wir müssen eben bezüglich der Sättigungsfähigkeit der Valenzen die Annahme machen, dass jede Valenz durch jede andere, gleichgültig, ob sie von einem gleichartigen oder ungleichartigen Atome ausgeht, gesättigt werden kann, wenn auch quantitative Unterschiede der durch die Sättigung vollzogenen Verkettung der Atome im weitgehendsten Maasse vorhanden sind.

**Dualistische und unitarische Anschauungsweise.** Wenn man aber auch, wie soeben betont, daran festhalten muss, dass nach der bisherigen Erfahrung die gegenseitige Sättigungsfähigkeit der Valenzen eine fast unbeschränkte ist, dass also ähnlich, wie alle ponderable Materie sich gegenseitig anzieht, gleichgültig, welches ihre Beschaffenheit sei, so auch je zwei der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien unter geeigneten Umständen wohl stets zur gegenseitigen Einwirkung zu gelangen vermögen, gleichgültig, von welchem Atome sie ausgehen, so ist andrerseits die Intensität dieser Einwirkung im höchsten Maasse sowohl von der Natur der beiden an einander gereihten, wie von der

Zahl und Beschaffenheit der anderen Atome abhängig, die ausserdem noch im Molekülverbande zugegen sind. Und da ist es nun sehr auffallend, dass im Grossen und Ganzen die Atome und die jenen in ihrem chemischen Verhalten vergleichbaren Atomkomplexe, die Radikale, sich in zwei Gruppen sondern lassen, zwischen denen ein polarer Gegensatz unverkennbar ist; während die zur nämlichen Gruppe gehörenden Atome und Radikale gegenseitig mehr oder weniger chemische Indifferenz zeigen, finden im allgemeinen zwischen den einzelnen Repräsentanten der einen und der anderen Gruppe sehr heftige Affinitätsäusserungen statt. Zur einen Gruppe gehören der Wasserstoff, die Metalle, Radikale wie $NH_4$ u. s. w., zur anderen die Halogene und die anderen Metalloide, ferner Radikale wie $OH$, $SO_4$ u. s. w.

Die Existenz eines polaren Gegensatzes in der chemischen Wechselwirkung ist somit ganz unzweifelhaft und wird in ein noch helleres Licht durch die Vorgänge der Elektrolyse gerückt, bei welcher die Repräsentanten der ersten (positiven) Gruppe zur Kathode, diejenigen der zweiten (negativen) Gruppe zur Anode wandern; die Entdeckung derselben führten Davy und besonders Berzelius (1810) zur Aufstellung der elektrochemischen Theorie, welche jenen unleugbar vorhandenen Dualismus der gegenseitigen Affinität zum Leitstern der chemischen Forschung erhob und jenen polaren Gegensatz aus demjenigen zwischen positiver und negativer elektrostatischer Ladung erklärte.

Allein alsbald erwies sich die Durchführung dieser Anschauung als unmöglich; abgesehen von der mangelhaften Berücksichtigung, welche diese Theorie der physikalischen Seite der Frage zu Theil werden liess und wodurch sie sich bereits in ihren Prämissen unhaltbar machte, lernte man chemische Vorgänge kennen, welche in entschiedenstem Gegensatze zur ausschliesslich dualistischen Auffassungsweise standen; wie sollte man sich von ihrem Standpunkte aus die gegenseitige und zwar sehr energische Bindungsfähigkeit zweier gleicher Atome, welche man in den Molekülen vieler Elemente (wie $H_2$, $O_2$, $Cl_2$ u. s. w.) konstatiren muss, wie das abnorme Verhalten des Kohlenstoffs erklären, der Wasserstoff und Chlor, also je eines der am ausgesprochensten positiven und negativen Elemente, gleich fest zu binden im Stande ist?

Anstatt hieraus den Schluss zu ziehen, dass bei der chemischen Wechselwirkung neben polar (wie die elektrische Anziehung und Abstossung) ausserdem noch einheitlich (wie z. B. die Newton'sche Anziehung ponderabler Materie) wirkende Kräfte zur Geltung kommen, zog man es in der Folgezeit vor, im Gegensatz zum einseitig dualistischen Standpunkte von Berzelius sich einer nicht minder einseitigen unitarischen Anschauungsweise hinzugeben, was sich übrigens historisch sehr einfach aus dem Umstande erklärt, dass bei der Beschäftigung mit den Kohlenstoffverbindungen, die den Gegenstand der aufblühenden organischen Chemie bildeten, in der That die dualistische Auffassung unzureichend ist. Es ist möglich, dass letztere gegenwärtig,

wo man den Erscheinungen der Elektrolyse wieder regeres Interesse entgegenbringt, mehr zu ihrem Rechte gelangen und dass sich ein tieferes Verständniss für den auch dem modernen Chemiker unentbehrlichen Begriff des „positiven" oder „negativen" Verhaltens vieler Elemente oder Radikale heranbilden wird.

**Veränderlichkeit des chemischen Werthes.** Aus der Eigenschaft der chemischen Kräfte, mit den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, der Gegenwart anderer Stoffe, schliesslich am meisten mit der Natur der in Wechselwirkung tretenden Atome veränderlich zu sein, erklärt sich die Mannigfaltigkeit der chemischen Umwandlungen. Als die Hauptaufgabe der theoretischen Chemie muss diejenige bezeichnet werden, die Art der Veränderlichkeit der Affinität von den bezeichneten Faktoren in Maass und Zahl auszudrücken. Inwieweit diese Aufgabe gelöst ist, wird in der Verwandtschaftslehre besprochen werden; hier sei nur das vom Standpunkte der Valenzlehre Wichtige vorausgeschickt.

Sowohl die Zahl der Valenzen, welche ein Atom im Molekülverbande bethätigt, wie besonders die Intensität, mit welcher jene den Verband aufrecht erhalten, ist innerhalb gewisser Grenzen variabel. Während man über letzteren Punkt kaum je schwankend war, hat man die Lehre von der konstanten Valenz bis auf den heutigen Tag aufrecht zu erhalten gesucht, indem man einerseits die Möglichkeit, dass gewisse Valenzen ungesättigt bleiben können, zur Erklärung derjenigen Fälle einführte, wo ein Atom weniger Valenzen bethätigte, als ihm zugeschrieben werden, und andrerseits durch Aufstellung des Begriffes der „Molekülverbindungen" sich von der Existenzfähigkeit derjenigen Molekülkomplexe Rechenschaft gab, bei denen die Zahl der wirksamen Valenzen sich zu klein ergab, um ihren Zusammenhalt zu erklären. Es kann hier nicht erörtert werden, inwieweit bei diesen Erklärungsversuchen Worte sich zur rechten Zeit für den fehlenden Begriff des Wesens der Valenz einstellten; Thatsache bleibt jedenfalls, dass es bisher nicht möglich war, unter die oben angedeuteten Strukturschemata alle chemischen Verbindungen zu rubriziren, und dass also vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als von dem Wechsel des chemischen Werthes Notiz zu nehmen, wodurch ja übrigens die eminente Bedeutung der Valenzlehre für die chemische Systematik nicht sonderlich beeinträchtigt wird.

Allerdings hat sich für viele Verbindungen, bei denen auf den ersten Blick die Anzahl der bethätigten Valenzen zu klein erschien, später eine mit der Valenzlehre im besten Einklange befindliche Konstitutionsformel auffinden lassen, wie besonders die unter Aufrechterhaltung der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs für die sogenannten „ungesättigten Verbindungen" aufgestellten Strukturschemata überzeugend lehren; der einfache Kunstgriff, welcher hier zum gewünschten Endziele führte, bestand bekanntlich in Einführung der Annahmen, dass mehrere Valenzen zweier C-Atome sich gegenseitig sättigen und

dass die C-Atome auch **Ringe** bilden können, Annahmen, welche z. B. in der berühmten Kekulé'schen Auffassung der Konstitution des Benzols

```
           H
           |
           C
         /   \\
    H—C         C—H
      ||        |
    H—C         C—H
         \\   /
           C
           |
           H
```

theoretisch wie experimentell gleich bedeutende Triumphe gefeiert haben. Allein diese Erfolge, welche man der konsequenten Durchführung der Lehre von der konstanten Valenz verdankt, dürfen uns andrerseits nicht blind machen Thatsachen gegenüber, die wenigstens vorläufig vom gleichen Standpunkte unerklärlich scheinen. Ein besonders eklatanter Fall ist vor einiger Zeit von Nilson und Pettersson[1]) aufgefunden worden, welche die unzweifelhafte Existenz dreier Chloride des Indiums

$$In{-}Cl, \quad In{<}^{Cl}_{Cl}, \quad In{\equiv}Cl_3$$

selbst im Gaszustande nachwiesen; hier, wie ja auch bei dem zu den sonst so regelmässig sich verhaltenden organischen Verbindungen gegehörigen Kohlenoxyd

$$C{=}O$$

bleibt eben nur die Auffassung übrig, dass zuweilen, besonders aber bei hohen Temperaturen, Valenzen überhaupt nicht zur Bethätigung kommen.

In der That führen denn auch die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu dem Resultate, dass derartig einfache Verhältnisse, wie sie die Lehre von der konstanten Valenz postulirt, kaum zu erwarten sind. Die sogenannte Stabilität der chemischen Verbindungen erscheint hiernach als die Resultante zweier entgegengesetzter Kräfte, von denen die eine, die eigentliche chemische Kraft, die Atome im Molekülverbande festzuhalten sucht, während die andere, von der Wärmebewegung der Atome herrührend, den Molekülverband zu lockern strebt. Von letzterer ist augenscheinlich, dass sie mit der Temperatur sich ändern und zwar ohne Zweifel zunehmen wird; über die Natur der ersteren wissen wir nichts und können demgemäss auch nichts über eine etwaige Aenderung mit der Temperatur aussagen. Je mehr die chemische Anziehung überwiegt, um so stabiler wird die Verbindung sein. Wir treffen hier also Verhältnisse an, welche vergleichbar sind denen, zu welchen die kinetische Theorie der Flüssigkeiten hinführte (S. 215), und wie die Dampfspannung einer Flüssigkeit, welche aus der Konkurrenz der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 669 (1888).

Kräfte, die von der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle herrühren, und derer, die von der Anziehung zwischen letzteren resultiren, als das Maass ihrer Fähigkeit zu vergasen angesehen werden muss, so erscheint hiernach die Dissociationsfähigkeit und damit auch die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen durch die Konkurrenz analoger Kräfte bedingt. Im Sinne dieser Anschauungen erklärt sich ohne Weiteres die vielfach beobachtete Abhängigkeit der Stabilität der Molekülkomplexe von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des Drucks; die hier gültigen Gesetze werden in der Verwandtschaftslehre ausführlich auseinandergesetzt werden. Man kann sich auf diesem Wege auch über den vielfach beobachteten Wechsel des chemischen Werthes Rechenschaft geben, indem durch die Wärmebewegung der Atome im Molekül ja leicht die Wirkung einzelner der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien zum Verschwinden gebracht werden kann.

**Die Molekülverbindungen**[1]. Mehr Schwierigkeiten als die Erklärung derjenigen Fälle, wo das Auftreten ungesättigter Valenzen zu verzeichnen ist, oder mit anderen Worten Elementaratome in manchen Verbindungen weniger Valenzen bethätigen, als ihnen von der Valenzlehre zuerkannt werden, bietet die Bildung wohl charakterisirter chemischer Verbindungen, bei denen mehr Valenzen vorhanden zu sein scheinen, als den sie zusammensetzenden Atomen nach ihrem sonstigen Verhalten zugesprochen werden kann. Wasser und viele Salze müssen als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefasst werden, bei denen keine freien Valenzen zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind; trotzdem haben wir in den krystallwasserhaltigen Salzen offenbare chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Der Bindung von Krystallwasser ist die Erscheinung vergleichbar, dass viele Salze als Doppelsalze ebenfalls in stöchiometrischen Verhältnissen zusammenkrystallisiren. Die Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, ist für diese Verbindungen keineswegs charakteristisch, sondern ihnen mit vielen anderen gemeinsam, die sich aufs Beste den Regeln der Valenzlehre unterordnen. Hält man an der Dreiwerthigkeit des Phosphors fest, so erscheint die Existenz der auch im Gaszustande vorkommenden Moleküle $PCl_5$ unerklärlich. Methyläther vermag ein Molekül Salzsäure zu addiren, was mit der so hoch ausgebildeten Valenzlehre der organischen Verbindungen im strikten Widerspruch steht. Sieht man den Sauerstoff als konstant zweiwerthig an, so erscheint die Existenzfähigkeit von Molekülen der Grösse $(H_2O)_2$ unerklärlich, und doch müssen wir ihr Vorkommen im Wasserdampfe wie in Lösung annehmen, wenn wir die absolute Gültigkeit von Avogadro's Regel und ihrer Uebertragung auf Lösungen nicht in Zweifel ziehen wollten u. s. w.

Derartige durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekülkomplexe nennt man „Molekülverbindungen“; man nimmt

[1] Vgl. A. Naumann, Die Molekülverbindungen. Heidelberg 1872.

vom Standpunkt der Valenzlehre an, dass die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade ihre Selbständigkeit im neuen Komplexe gewahrt haben und dass die Verknüpfung nicht durch von Atom zu Atom gehende Kraftlinien geschieht, sondern dass eine von den ursprünglichen Molekülen aus wirkende Gesammtanziehung den Verband herstellt. Diese Anschauung trägt allerdings der Thatsache Rechnung, dass die sogenannten „Molekülverbindungen" im allgemeinen von auffallend geringer Stabilität sind; andrerseits muss aber dagegen erinnert werden, dass sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den gewöhnlichen und den Molekülverbindungen trotz allen Suchens weder in ihrem physikalischen noch chemischen Verhalten hat auffinden lassen, und dass strenggenommen zur Zeit aus den dargelegten Erscheinungen sich kein anderer Schluss ziehen lässt, als dass es unzweifelhaft chemische Verbindungen giebt, die in das Strukturschema der Lehre von der konstanten Valenz sich nicht einordnen lassen. — Auf einen bemerkenswerthen Versuch A. Werner's, auch für die Molekülverbindungen eine Systematik zu schaffen, werden wir im Kap. 7 zu sprechen kommen.

**Kohlenstoffverbindungen.** Fast ausnahmslos und mit grossem und unzweifelhaftem Erfolge hat sich bisher die Valenzlehre nur bei den Kohlenstoff- oder sogenannten organischen Verbindungen durchführen lassen, woselbst es theils schon gelungen ist, theils in naher Aussicht steht, für jede wirklich existirende Verbindung von hinreichend bekannter Reaktionsfähigkeit ein theoretisch mögliches Strukturschema aufzustellen, welches uns die Quintessenz ihres chemischen Verhaltens repräsentirt. Der Grund hiervon ist wohl einmal darin zu suchen, dass in Folge der Fülle des Materials und der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse gerade hier jede Theorie reichliche Gelegenheit fand, sich der Feuertaufe des Experimentes zu unterwerfen; hauptsächlich aber findet die hohe Ausbildung der organischen Strukturchemie darin ihre Erklärung, dass nach Allem, was wir wissen, die Verhältnisse bei den organischen Verbindungen in der That einfacher liegen, als anderswo, und dass der Kohlenstoff bei aller Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ein in vieler Hinsicht regelmässigeres Verhalten zeigt als andere Elemente.

Die Grundlage der organischen Strukturchemie bildet die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, welche nach den vorbereitenden Arbeiten von Frankland mit Entschiedenheit gleichzeitig (1858) von Couper und Kekulé betont und von letzterem besonders in ihrer Fruchtbarkeit erkannt und nachgewiesen wurde. Indem man sich an Stelle der Wasserstoffatome des Methans

```
    H
    |
H — C — H
    |
    H
```

successive andere einwerthige Atome oder Radikale eingeführt oder zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom oder Radikal u. s. w. ersetzt denkt, gelingt es, für das ganze Heer der Kohlenstoffverbindungen Strukturformeln aufzustellen, welche nicht nur im Sinne der Valenztheorie als möglich angesehen werden müssen, sondern auch dem mit ihrer Sprache Vertrauten Vieles über die Reaktionsfähigkeit und die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung verrathen.

**Eigenthümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen.** Die Thatsache, dass es eine „organische Chemie" giebt, lässt die Frage entstehen, durch welche Eigenthümlichkeiten die in diesem Zweige der Chemie behandelten Verbindungen so sehr ausgezeichnet sind, dass ihnen eine gesonderte und von dem Gesammtgebiete der Chemie losgelöste Behandlungsweise seitens des Lehrers nicht nur, sondern auch seitens des Forschers zu Theil wird. Wir sehen hier von dem Umstande ab, dass die Stoffe der organischen Chemie das Interesse des Thier- und Pflanzenphysiologen hauptsächlich beanspruchen sowie dem Arzte und dem Techniker ganz besonders werthvoll sind, ein Umstand freilich, der, wenn auch mehr äusserlicher und zufälliger Natur, gewiss von ausschlaggebender Bedeutung war; wir wollen uns vielmehr nach den Ursachen fragen, welche das physikalische und chemische Verhalten der organischen Verbindungen in der That als ein von dem der übrigen in vieler Hinsicht verschiedenes erscheinen lassen.

Zweifellos ist es der Kohlenstoff, welcher der „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" sein Gepräge aufdrückt; es wird also zu erörtern sein, inwiefern dieses Element eine gesonderte Stellung einnimmt. Von van't Hoff[1]) sind folgende Punkte angeführt worden:

1. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs bedingt es, dass die Derivatenzahl einer Kohlenstoffverbindung eine ausserordentlich hohe ist.

2. Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich gegenseitig und zwar in sehr verschiedener Weise zu binden, lässt die mannigfachsten Kombinationen als möglich erscheinen.

3. Das Verhalten des Kohlenstoffs ist als in der Mitte zwischen positiv und negativ stehend aufzufassen, und das verleiht ihm die eigenthümliche Fähigkeit, mit den verschiedensten Elementen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor u. s. w., sich zu verbinden; hieraus folgt auch die Fähigkeit, sich abwechselnd für Reduktions- und Oxydationsvorgänge zu eignen, die für das thierische und pflanzliche Leben von so hoher Bedeutung ist. Betrachten wir die erste Horizontalreihe des periodischen Systems (S. 185)

Li Be B C N O F,

so finden wir den Kohlenstoff gleichsam am Wendepunkte der Affinitätsunterschiede, indem rechts die ausgesprochen negativen, links die ausgesprochen positiven Elemente stehen.

---

[1]) Ansichten über die org. Chemie I S. 34 ff., II S. 240 ff. Braunschweig 1881.

Einen deutlichen Einfluss übt übrigens die Temperatur auf den Kohlenstoff aus; bei hohen Wärmegraden wächst seine Affinität zum Sauerstoff, er wird ausgesprochen positiv; möglicherweise würde starke Temperaturerniedrigung im entgegengesetzten Sinne wirken.

4. Je nach der Art und Weise, wie drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, ist die vierte entweder ausgesprochen positiv bezw. negativ oder aber mehr in der Mitte stehend. So ist die freie Valenz der Gruppe

$$\begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \gg C-$$

häufig negativ; diejenige der Gruppe

$$H_3 \equiv C-$$

(Methylgruppe) ist bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit dem Wasserstoff am besten vergleichbar und demgemäss ausgesprochen positiv; die Gruppe z. B. des Cyans schliesslich

$$N \equiv C-$$

vermag bald positiv, bald negativ zu reagiren.

5. Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die Trägheit der Kohlenstoffbindungen und die dadurch bedingte Langsamkeit der Reaktionen, wo Kohlenstoffbindungen gelöst oder geschlossen werden müssen, welche die organische Chemie kennzeichnet und sich demgemäss in der Lebensfähigkeit der Thiere und Pflanzen wiederfindet.

So ist es wahrscheinlich, dass die Existenzfähigkeit einer Verbindung

$$Zn < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

während die entsprechende Wasserstoffverbindung

$$Zn < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

unbekannt ist, nicht so sehr aus der grösseren Affinität der Methylgruppe, verglichen mit dem Wasserstoff, zum Zn, als vielmehr daraus sich erklärt, dass die erstere Verbindung viel langsamer zerfällt als die letztere; bekannt ist ferner die Erscheinung, dass viele Kohlenstoffderivate stabiler sind als die Muttersubstanz (Methylsulfonsäure $CH_3.SO_2.OH$ ist viel stabiler als die schweflige Säure $H.SO_2.OH$; man kennt Ester der instabilen Orthokohlensäure u. s. w.).

Die gleiche Trägheit der Kohlenstoffbindung ermöglicht es, Moleküle aufzubauen, deren Anordnung eine sozusagen übermässig gekünstelte und demgemäss unnatürliche ist; durch einen mehr oder minder energischen Anstoss erfolgt dann ein Uebergang in eine stabilere Anordnung und Verknüpfung der Atome. Häufig wird hierbei eine grosse Energiemenge in Freiheit gesetzt, und die Umlagerung wird dann zur Explosion, welche gleichsam zur Zerschmetterung des Moleküls führt; so erklärt es sich, dass die organische Chemie so zahlreiche Explosivstoffe aufzuweisen hat.

**Methoden zur Bestimmung der Konstitution.** Die hohe Entwicklung der organischen Strukturchemie und die ausserordentlichen experimentellen Erfolge, welche man ihrer zielbewussten Durchführung verdankt, beweisen auf das Schlagendste, wie glücklich die Aufstellung des Begriffes der „Konstitution der Moleküle" gewesen ist. Im Folgenden habe ich versucht, einer Darstellung van't Hoff's[1]) folgend, in Kürze die leitenden Prinzipien anzudeuten, nach denen die Organiker bei der Aufstellung ihrer Strukturschemata zu verfahren pflegen.

1. Bei der Untersuchung der Bindungsweise der Atome im Moleküle einer Kohlenstoffverbindung, welche man als einheitlich erkannt hat, und deren Zusammensetzung durch die Analyse und deren Molekulargrösse durch eine der im Kap. III besprochenen Methoden vorher sicher gestellt werden muss, giebt zunächst die Valenz der in der Verbindung enthaltenen Atome (Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, Fünf- oder Dreiwerthigkeit des Stickstoffs, Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs, Einwerthigkeit des Wasserstoffs und der Halogene etc.) gewisse Anhaltspunkte, insofern als dadurch die Zahl der denkbaren Konstitutionsformeln sehr eingeschränkt wird, und zwar um so mehr, je konstanter die einzelnen Elemente sich in der Zahl ihrer Valenzen verhalten.

2. Nähere Anhaltspunkte liefert die Darstellungsart von Verbindungen unbekannter aus solchen bekannter Konstitution oder umgekehrt die Ueberführung der ersteren in letztere; in vielen Fällen kann man annehmen, dass die gebildeten Verbindungen eine mit der der ursprünglichen verwandte Konstitution besitzen, und dies mit um so grösserer Sicherheit, je leichter die Umwandlung und Rückverwandlung sich erzielen lässt und je geringer die mit dem Umsatze verbundenen Energieänderungen sind. Die eigenthümliche Trägheit der Kohlenstoffbindungen, welche der Chemie dieses Elementes ihr besonderes Gepräge aufdrückt (S. 279), rechtfertigt im gegebenen Falle die Voraussetzung, dass bei der Umwandlung möglichst wenige Valenzen gelöst und neu gebunden werden. Diese Methode der Konstitutionsbestimmung ist die bei weitem zuverlässigste und in ihrer Anwendung häufigste; gerade sie aber ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Valenzen in den anorganischen Verbindungen ihre Rolle zu wechseln pflegen, wohl fast ausschliesslich auf die Kohlenstoffverbindungen beschränkt.

3. Auf Grund der vielfach gemachten Erfahrung, dass die Reaktionsfähigkeit gewisser Atomgruppen (wie OH, CO, $C_6H_5$, $NH_2$ u. s. w.) häufig unverändert bestehen bleibt, wie auch das Molekül im übrigen zusammengesetzt sei, kann man aus der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung umgekehrt auf die Existenz der entsprechenden Gruppen in ihrem Moleküle schliessen (Prinzip der Analogie in den Reaktionen).

4. Ein ausserordentlich elegantes Prinzip besteht in der Unter-

---

[1]) Ansichten über die org. Chemie. Braunschweig 1881.

suchung der Zahl der isomeren Derivate; indem man nämlich zusieht, wieviel neue Verbindungen bei einer gleichen Substitution (etwa eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom) entstehen können, erhält man einen sicheren Aufschluss, ob die verschiedenen substituirten Atome verschiedenartige Funktionen im Molekülverbande ausüben oder nicht; so führte die Thatsache, dass es nur ein Phenylchlorid ($C_6H_5Cl$) giebt, zur Erkenntniss der identischen Bindung der Wasserstoffatome im Benzol; die Entdeckung dreier hydroxylirter Benzoesäuren machte die Unterscheidung der Ortho-, Para- und Metastellung nothwendig, welche ebenfalls für die Auffassung der Benzolstruktur von fundamentaler Bedeutung wurde u. s. w. (Vergl. auch die S. 284 mitgetheilte Diskussion über die Zahl der Methylenchloride.)

5. Aus der mehr oder weniger grossen Leichtigkeit, mit welcher ein Abspaltungsprodukt von der Verbindung gebildet wird, kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, ob die Komponenten des Abspaltungsproduktes im Moleküle der Verbindung einander nahe benachbart sind oder nicht. So wird eine Substanz unter sonst gleichen Umständen um so leichter ein Anhydrid bilden, je näher die abgespaltene Hydroxylgruppe und der abgespaltene Wasserstoff im Molekül an einander gelagert sind. Wir werden weiter unten sehen, wie wichtige Dienste dies Prinzip der intramolekularen Reaktion gerade der Stereochemie geleistet hat.

6. Bisweilen findet im Molekülverbande eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gewisser Elemente oder Radikale statt, welche im allgemeinen um so deutlicher hervortritt, je näher die auf einander wirkenden Atome sich befinden; umgekehrt kann man dann wieder aus der Reaktionsfähigkeit einzelner in einer Verbindung unbekannter Konstitution enthaltener Elemente oder Radikale einen Schluss auf ihren gegenseitigen Abstand ziehen und so Anhaltspunkte für die Aufstellung ihrer Strukturformel gewinnen. So ist neuerdings von Ostwald[1]) der eminente Einfluss, welchen verschiedene Elemente oder Radikale je nach ihrer Stellung im Molekülkomplexe auf die Reaktionsfähigkeit des aciden Wasserstoffatoms organischer Säuren ausüben, systematisch untersucht und mit Erfolg verwendet worden. Sehr wichtig dürften derartige Methoden für die Auffassung der räumlichen Anordnung der Atome werden, um so mehr, als sich die Reaktionsfähigkeit vieler Radikale quantitativ bestimmen lässt.

7. Alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich mehr oder weniger in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung u. s. w.; die Konstitution ist also neben der Zusammensetzung der Stoffe ein für ihr physikalisches Verhalten maassgebender Faktor. Wenn man nun durch Untersuchung einer grossen Anzahl Verbindungen von bekannter Struktur Beziehungen zwischen einer physikalischen Eigenschaft der Verbindungen und ihrer Konstitution

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 3. 170. 241. 369 (1889).

aufgefunden hat, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit häufig umgekehrt aus den **physikalischen Eigenschaften** einer unbekannten Verbindung auf ihre Konstitution einen Rückschluss machen. Meistens sind derartige Beziehungen (wie z. B. die zwischen Konstitution und Lichtbrechung) vorwiegend empirischer Natur, und die Sicherheit, mit welcher man sich ihrer im gegebenen Falle bedienen kann, wächst dann einfach mit der Zahl der zutreffenden Fälle; bisweilen aber (wie es z. B. mit der Beziehung zwischen Konstitution und optischer Aktivität der Fall ist) stützen sie sich auf eine tiefere Erkenntniss ihres Wesens und können dann mit sehr grosser Zuversicht verwerthet werden. Das auf diesem Gebiete bisher Entdeckte findet man im folgenden Kapitel zusammengestellt.

**Gültigkeitsbereich der Strukturformeln.** Nach den soeben beschriebenen Methoden ist es gelungen, die Konstitution einer täglich wachsenden Zahl von Kohlenstoffverbindungen mit grosser Sicherheit zu ermitteln. Die so erhaltenen Konstitutionsformeln besitzen auch für denjenigen, der sich etwa gänzlich ausserhalb aller molekular-theoretischen Spekulationen stellen wollte, eine grosse Bedeutung, weil sie gewissermaassen in gedrängtester Form das Fazit aus vielen und mannigfaltigen Erfahrungsthatsachen ziehen, und der Kundige, der ihre Sprache versteht, erfährt von ihnen vielerlei über die Natur der Verbindung, welche durch die Formel dargestellt wird. Betrachtet man z. B. die Konstitutionsformel des Phenols

```
          H
          |
          O
          |
          C
       //   \
H—C           C—H
   |           ||
H—C           C—H
       \\   /
          C
          |
          H
```

so erkennt man auf den ersten Blick, dass ein Wasserstoffatom ganz anders wie die übrigen reagiren wird, indem es sich verhältnissmässig leicht gegen positive Radikale austauscht, dass sich bei Substitution eines der übrigen Wasserstoffatome durch ein einwerthiges Element oder Radikal, je nach der Stelle, wo es eintritt, drei Isomere zu bilden vermögen, dass Lösung der Ringbindung eine durchgreifende Veränderung des molekularen Baues bedeutet u. s. w.

Die drei Isomere, die durch Ersatz eines direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs im Phenol (und analogen Verbindungen) gebildet werden können werden bekanntlich als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterschieden; streng genommen sollte die Zahl der Isomeriefälle noch grösser sein und es sollte z. B.

einen Unterschied machen, welches der beiden der Hydroxylgruppe benachbarten Wasserstoffatome substituirt wird. Das Fehlen dieser Isomeriefälle hat mannigfache Erklärungen gefunden; vgl. darüber die kritische Studie von W. Marckwald, Benzoltheorie; Stuttgart 1897, bei F. Enke.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass zur völligen Beschreibung der darstellbaren Verbindungen die Konstitutionsformeln nicht durchgängig ausreichend sind. Auf der einen Seite zeigte sich nämlich, dass nicht in allen Fällen die von den Konstitutionsformeln vorausgesehenen Verbindungen darstellbar sind; so sind zwar die beiden Isomere

$$\underset{\text{Nitril}}{N{\equiv}C{-}CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Isonitril}}{C{\equiv}N{-}CH_3}$$

bekannt, aber man kennt nur eine Blausäure, obwohl analog deren zwei

$$N{\equiv}C{-}H \quad \text{und} \quad C{\equiv}N{-}H$$

vorhanden sein sollten. Hier erweisen sich also die Konstitutionsformeln zu weit, indem weniger Verbindungen darstellbar, als nach ihnen zu erwarten sind. Bedenken gegen ihre Richtigkeit können hieraus jedoch nicht abgeleitet werden, denn es wäre ja sehr wohl möglich, dass die vermutheten Isomere auch wirklich existiren, und dass man nur den richtigen Weg zu ihrer Darstellung und die Bedingungen ihrer Existenz noch nicht gefunden hat; in vielen Fällen liegt ferner die Annahme nahe, dass (wie auch z. B. in der Blausäure) die beiden Arten von Molekülen vorhanden sind, dass dieselben aber so leicht und so schnell in einander übergehen, dass die Verbindung im Sinne beider Strukturformeln zu reagiren vermag (Näheres darüber im dritten Buch, Kap. Chemische Kinetik).

Anders lag die Sache, als man auf Fälle stiess, in denen mehr Isomere vorhanden waren, als die Theorie forderte und zuliess. Der klassische Fall war die Milchsäure, bei deren Untersuchung Wislicenus[1]) zu dem Resultate kam, dass es mehrere unzweifelhaft einer und derselben Formel

$$CH_3CH(OH)COOH$$

entsprechende Milchsäuren von sicherlich verschiedenen Eigenschaften gäbe. Durch diese Beobachtung in erster Linie angeregt, legte sich van't Hoff[2]) (1877) die Frage vor, welcher Abänderung oder Erweiterung die Strukturchemie bedarf, um auf alle beobachteten Verbindungen anwendbar zu sein. Der Gedankengang, durch den van't Hoff zum Schöpfer der Stereochemie wurde, soll in seinen wesentlichsten Grundzügen im folgenden Abschnitt angedeutet werden. Zu gleicher Zeit entwickelte Le Bel ähnliche Anschauungen.

[1]) Lieb. Ann. **156.** 3, **157.** 302 (1871).

[2]) Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887. Lagerung der Atome im Raume. 2. Aufl. Braunschweig 1894. Vgl. ferner A. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie. Breslau 1893.

Tetraëder herausgreifen, z. B. diejenige, an welcher das Radikal *d* angelagert ist, wir bei dem links stehenden, um den Weg *a b c* zurückzulegen, im Sinne des Uhrzeigers, bei dem rechts stehenden aber im entgegengesetzten um die von *d* ausgehende Ecke des Tetraëders herumwandern müssen. Da die beiden oben gezeichneten Formen keine Symmetrieebene besitzen, so bezeichnet man ein Kohlenstoffatom, dessen Valenzen durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind, als ein „asymmetrisches“.

Es waren Le Bel und van't Hoff[1]), die unabhängig und gleichzeitig 1874 die Ansicht aussprachen, dass die rechts und links optisch aktiven Verbindungen diesem Isomeriefalle entsprechen. In der That sind die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Isomere genau die gleichen, und lediglich ihre Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber nach entgegengesetzter Seite zu drehen, deutet darauf hin, dass diesen Stoffen eine Verschiedenheit ihres molekularen Baues zukommt. Man bezeichnet daher diese Isomerie als „optische“; bei Besprechung der optischen Drehung im folgenden Kapitel werden wir hierauf näher eingehen.

Im krystallisirten Zustande offenbart sich diese Isomerie häufig dadurch, dass die beiden Substanzen in den beiden enantiomorphen (in sich gewendeten) Formen krystallisiren.

Die beiden Fig. 24 gezeichneten Isomere besitzen offenbar gleiche Konstitution, weil die Art der Bindungen bei beiden in jeder Hinsicht die gleiche ist; sie sind unterschieden nur durch die räumliche Anordnung der einzelnen Gruppen des Moleküls, oder sie besitzen, wie man sagt, verschiedene „Konfiguration“.

**Geometrische Isomerie.** Einen zweiten merkwürdigen und für die gewöhnlichen Strukturformeln unerklärlichen Isomeriefall trifft man bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome an. Auch hier waren es wiederum in erster Linie die Experimentaluntersuchungen von Wislicenus[2]), welche die Existenz einer derartigen Isomerie nachwiesen, während van't Hoff wiederum das Verdienst ihrer theoretischen Deutung gebührt. Wenn zwei Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig sättigen, wenn nach der Sprache der Stereochemie zwei Eckpunkte eines Tetraëders sich an zwei Eckpunkte eines andern anlagern, so liegen die vier freien Eckpunkte in einer Ebene; wenn ferner die vier freien Valenzen durch vier Radikale $R_1R_2R_3R_4$ gesättigt werden, so dass ein Kohlenstoffatom die beiden ersten, das zweite die beiden letzten Radikale bindet, so erhält man die Verbindung

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>C=C<\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}.$$

Die Anschauung van't Hoff's lässt aber zwei derartige Verbindungen voraussehen, bei deren einer $R_1$ und $R_3$, bei deren anderer $R_1$ und $R_4$

[1]) Vgl. darüber die S. 283 erwähnte Litteratur.

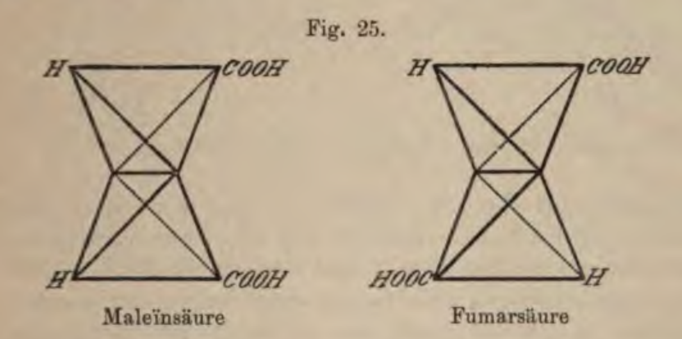
[2]) Abh. d. kgl. sächs. Akad. 1887.

auf derselben Seite des Doppeltetraëders sich befinden. Der gleiche Isomeriefall ist auch dann zu erwarten, wenn die beiden Kohlenstoffatome die beiden gleichen Radikale an sich ketten, wenn man also die Verbindung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!<\!\! \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

vor sich hat. Nachstehende, den letzteren Fall betreffende Zeichnung veranschaulicht die Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure.

Fig. 25.




Maleïnsäure Fumarsäure

Man pflegt diese Isomerie übrigens durch folgende bequeme Schreibweise auszudrücken:

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \\ \text{Maleïnsäure} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ HOOC-C-H \\ \text{Fumarsäure} \end{matrix}$$

wobei man diesen Konstitutionsformeln räumliche Bedeutung zuschreibt.

Optische Aktivität ist bei diesen Isomeren nicht zu erwarten, schon aus dem Grunde nicht, weil die vier Radikale, welche die vier Valenzen des Kohlenstoffdoppeltetraëders sättigen, in einer Ebene liegen; da ferner die wechselseitigen Atomabstände bei den Fig. 25 gezeichneten Gebilden nicht die gleichen sind, so verhalten sich die beiden Isomere nach Reaktionsfähigkeit, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w. verschieden. Was die Frage anlangt, welche Gruppen im jeweiligen Falle benachbart liegen, warum also in Fig. 25 das eine Gebilde der einen, das andere der anderen Säure entspricht, sei hier nur kurz erwähnt, dass sie u. A. nach dem Prinzip der intramolekularen Reaktion (S. 281) sich beantworten liess.

Bei der dreifachen oder sogenannten „Acetylenbindung" sieht die Theorie weder einen neuen Isomeriefall vorher, noch hat ihn die Erfahrung erbracht; wohl aber müssen analog wie beim Dimethylen (Aethylen), so auch bei den Polymethylenen Fälle geometrischer Isomerie auftreten, wofür besonders die Untersuchungen v. Baeyer's (1888—1891) reiches und die Theorie bestätigendes Material geliefert haben. Der Raum gestattet ein näheres Eingehen auf diese Frage nicht, und es sei nur noch kurz erwähnt, dass die gesättigte ring-

förmige Bindung von Kohlenstoffatomen, welche die Polymethylene charakterisirt, in stereochemischer Hinsicht dieselbe Rolle spielt, wie die doppelte Bindung in offenen Ketten. So entspricht z. B. von den beiden durch v. Baeyer entdeckten Hexahydroterephtalsäuren

$$\begin{array}{ccc} HOOC & & H \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ HOOC & & H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} HOOC & & H \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & C & \\ H & & COOH \end{array}$$

die erste der Maleïn-, die zweite der Fumarsäure.

**Stereochemie des Stickstoffs.** Neben der Stereochemie des Kohlenstoffs beginnt sich in neuerer Zeit eine Stereochemie des Stickstoffs auszubilden, die bereits sehr beachtenswerthe Erfolge aufzuweisen hat. Nach den bisherigen Erfahrungen entsprechen den beiden Gruppen stereoisomerer Kohlenstoffverbindungen völlig zwei Gruppen stereoisomerer Stickstoffverbindungen. Einerseits hat nämlich Le Bel[1]) eine Verbindung dargestellt, in der anstatt des asymmetrischen Kohlenstoffatoms die Gruppe NX, wenn X ein einwerthiges Radikal bedeutet, sich befindet; die vier freien Valenzen dieses Radikals sind durch vier verschiedene Radikale gesättigt. Die von Le Bel dargestellte Verbindung war das Iso-Butylpropyläthylmethylammoniumchlorid

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_4H_9-NCl-C_2H_5, \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

das durch Pilzvegetationen in optisch aktiver Form erhalten wurde; die Aktivität blieb bestehen, als das Chlor durch das Essigsäureradikal ersetzt wurde. Die obige Verbindung scheint also vollkommen der optischen Isomerie des Kohlenstoffs zu entsprechen.

Andrerseits sind von Hantzsch und Werner[2]) bereits vor Le Bel geometrisch isomere Stickstoffverbindungen dargestellt und als solche angesprochen worden, die aus den geometrischen Isomeren des Kohlenstoffs entstanden gedacht werden können, wenn man die Gruppe CR durch dreiwerthigen Stickstoff ersetzt. Da letzteres erfahrungsgemäss häufig möglich ist, so liegt die Annahme nahe, dass die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, sondern (wenigstens annähernd) die gleiche Richtung haben, wie die drei freien

[1]) Compt. rend. **112.** 724 (1891); die ausführliche Mittheilung steht freilich immer noch aus und ist das obige Ergebniss daher noch nicht ausser Zweifel.

[2]) Vgl. darüber die S. 283 erwähnte Litteratur.

Valenzen der Gruppe CR. Hieraus folgt dann aber, dass, wenn zwei Stickstoffvalenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, ein dem S. 287 beschriebenen völlig entsprechender Fall von geometrischer Isomerie auftreten muss, den wir durch die räumlich gedachten Formeln

$$\begin{array}{c} R_1-C-R_2 \\ \quad\| \\ R_3-N \quad \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{c} R_1-C-R_2 \\ \| \quad \\ \quad N-R_3 \end{array}$$

zum Ausdruck bringen können. Besonders unter den asymmetrischen Oximen, d. h. Verbindungen, bei denen die Rolle des Radikals $R_3$ die Hydroxylgruppe spielt, sind zahlreiche Beispiele dieses interessanten Isomeriefalls aufgefunden worden. Welcher der beiden obigen Konfigurationen jedes der beiden Isomere entspricht, lässt sich auf Grund des Prinzips der intramolekularen Reaktion (S. 281) räumlich benachbarter Gruppen bestimmen; wenn z. B. von den zwei stereoisomeren, aus Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Aldoximen $\begin{smallmatrix} H \\ R \end{smallmatrix}\!\!>C=N-OH$ die einen sehr leicht, die anderen dagegen nur schwierig in Nitrile $R-C\equiv N$ und Wasser zerfallen, so liegt die Annahme nahe, dass in den ersteren die als Wasser austretenden Gruppen H und OH einander räumlich benachbart, in den letzteren von einander entfernt sind, und dass den ersteren, bezw. letzteren die Formel

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \quad\| \\ \quad N-OH \\ \text{Synaldoxim} \end{array} \qquad \text{bezw.} \qquad \begin{array}{c} R-C-H \\ \quad\| \\ HO-N \quad \\ \text{Antialdoxim} \end{array}$$

zukommt.

Der Fall der drei isomeren Benzildioxime ist analoger Weise durch die Formeln

$$\begin{array}{ccc} RC-CR & RC - CR & RC - CR \\ \| \quad \| & \| \quad\quad \| & \| \quad\quad \| \\ HON \;\; NOH & HON \;\; HON & NOH \;\; HON \end{array}$$

zu deuten.

## V. Kapitel.

# Physikalische Eigenschaften und molekularer Bau.

**Allgemeines.** Nach der im vorangehenden Kapitel dargelegten Auffassung der Strukturtheorie sind drei Umstände maassgebend für die Eigenschaften einer Verbindung: 1. chemische Zusammensetzung, 2. Konstitution, d. h. Art der Verkettung der Atome, 3. Konfiguration, d. h. räumliche Anordnung der Atome. Eine Aenderung eines dieser Faktoren bedingt nothwendig eine mehr oder minder weitgehende Aenderung der Eigenschaften der Verbindung.

Diese Erkenntniss legt die Aufgabe nahe, die Beziehungen zu er-

gründen, welche zwischen dem Bau des Moleküls (worunter wir den Inbegriff jener drei Faktoren verstehen wollen) und dem physikalischen und chemischen Verhalten der Substanz bestehen; die vollständige Lösung dieser Aufgabe würde uns in den Stand setzen, aus der Strukturformel heraus das Verhalten einer Substanz nach jeder Hinsicht anzugeben, die Existenzbedingungen und Eigenschaften noch nicht dargestellter Verbindungen vorherzusagen, und daher die Erreichung eines Zieles bedeuten, dem sich zu nähern einen Hauptzweck aller chemischen Forschung bildet.

Gegenwärtig ist die Strukturchemie wenigstens der organischen Verbindungen bereits so weit gediehen, dass die Strukturformel einer Substanz mancherlei Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Reaktionsfähigkeit bietet, worauf bereits wiederholt im vorstehenden Kapitel hingedeutet wurde; allein es fehlt doch an scharfen und in präziser Fassung angebbaren Gesetzen, so dass viele Schlüsse, die man hier zieht, eingestandenermaassen mehr Sache eines gewissen „chemischen Instinkts“, als nothwendige Folgerungen eines klar erkannten Naturgesetzes sind. Ohne jenen „chemischen Tastsinn“, dessen glückliche Besitzer sich zweifellos der Gabe einer ungewöhnlichen und durch reiche Erfahrung geschärften naturwissenschaftlichen Intuition zu erfreuen haben, zu unterschätzen, kann man doch behaupten, dass er vielleicht durch Besseres ersetzt werden könnte, wenn mehr darauf hingearbeitet würde, die Erfahrungen, durch die er gross gezogen wird, in die Sprache naturwissenschaftlicher Gesetze oder wenigstens Regelmässigkeiten zu übertragen.

Bei diesem Stande der Sache können wir in der „Verwandtschaftslehre“ nur gelegentlich uns mit der Frage nach den Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Struktur einer Verbindung beschäftigen; im vorliegenden Kapitel soll nur die andere Seite jener Frage, die entschieden weiter gediehen ist, nämlich die nach den mehr oder weniger sichergestellten Regelmässigkeiten zur Sprache kommen, welche man bisher für die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Bau des Moleküls einer Substanz aufgefunden hat. Naturgemäss wird es sich dabei fast ausschliesslich um Kohlenstoffverbindungen handeln, bei denen allein ja bisher gut begründete Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül entwickelt worden sind; was die Salzlösungen anlangt, so sei schon hier bemerkt, dass dieselben eine in mancher Hinsicht exceptionelle Stellung einnehmen, und dass daher der Besprechung ihres physikalischen Verhaltens ein besonderes Kapitel zu widmen sein wird.

Gleichzeitig werden in diesem Kapitel die wichtigsten physikalischen Methoden zur Sprache kommen, die der Chemiker bei seinen Untersuchungen theils schon gegenwärtig anwendet, theils in Zukunft wohl noch in viel ausgedehnterem Maasse ausnützen wird.

**Spezifisches Volum und Molekularvolum.** Unter spezifischem Volum eines Stoffes versteht man das von einem Gramm eingenommene

Volum, ausgedrückt in Kubikcentimetern; der reciproke Werth des spezifischen Volums, also das Gewicht der Volumeinheit, nennt man die spezifische Dichte. Aus Gründen rein algebraischer Natur ist es viel vortheilhafter, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der Stoffe vom spezifischen Volum auszugehen.

Ueber das spezifische Volum der Gase, seine experimentelle Bestimmung und seine Beziehung zum Molekularzustande der Stoffe ist das Erforderliche bereits im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen (S. 243) gesagt worden; es ergab sich das einfache Resultat, dass die Molekularvolumina der verschiedensten Gase unter gleichen äusseren Bedingungen gleich gross sind. Hier wird es sich also nur um dasjenige der im flüssigen und festen Aggregatzustande befindlichen Stoffe handeln.

Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann man leicht und genau entweder in der Weise bestimmen, dass man den Auftrieb misst, welchen ein fester Körper von bekanntem Volum beim Eintauchen erfährt (Aräometer, Mohr'sche Waage), oder dass man in einem Gefässe (Pyknometer) ein bekanntes Volum der Flüssigkeit wägt. Von den vielen Formen, die man dem Pyknometer gegeben hat, ist die beistehend abgezeichnete, von Sprengel angegebene und von Ostwald modifizirte eine der einfachsten und zweckmässigsten. Sie besteht aus einer umgebogenen Pipette, deren eine Oeffnung $a$ kapillar ausgezogen ist, während die andere $b$ an einer etwas verengten Stelle eine Marke enthält (Fig. 26). Man füllt dies Pyknometer durch Eintauchen von $a$ in die betreffende Flüssigkeit und Saugen bei $b$ mittels eines Gummischlauches, hängt es sodann in ein Bad von der Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, und stellt nach Ausgleich derselben den Flüssigkeitsmeniskus auf die Marke ein, indem man bei $a$ entweder durch ein Röllchen Filtrirpapier die überschüssige Flüssigkeit abtupft oder durch einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen, der durch kapillare Kräfte eingesogen wird, Flüssigkeit nach Bedarf nachfüllt. Sind $p$, $p_1$ und $p_2$ die Gewichte des leeren, mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte $s$ (Wasser) und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten Pyknometers, $\Delta$ der Auftrieb der atmosphärischen Luft, der sich sehr annähernd gleich $(p_2 - p_1)$ 0,0012 g ergiebt, so ist das gesuchte spezifische Gewicht

Fig. 26.

$$S = s\,\frac{p_2 - p - \Delta}{p_1 - p - \Delta}.$$

In neuester Zeit ist das aräometrische (Auftriebs-)Verfahren von F. Kohlrausch und Hallwachs [1]) soweit vervollkommnet worden, dass sich Aenderungen des spezifischen Gewichtes wässeriger Lösungen

[1]) Wied. Ann. **53.** 14 (1894); vgl. ferner F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56.** 185 (1895).

von 1 Millionstel noch sicher konstatiren liessen, ein für die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen bemerkenswerthes Resultat. Als Aufhängefaden diente glatter Kokon, als Schwimmkörper ein Glasballon von 133 g Gewicht und 129 ccm Inhalt.

Während die Bestimmung der Dichte einer Flüssigkeit bis auf $^1/_{10000}$ und weniger keine Schwierigkeit bietet, lassen die üblichen Methoden zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes fester Körper, welche auf der Messung ihres Auftriebs in einer Flüssigkeit von bekannter Dichte, auf ihrer Wägung im Flüssigkeitspyknometer, auf der Anwendung der Gasgesetze (Volumenometer), auf dem freien Schwimmen in einem Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte bestimmt wird (Schwimmmethode), u. s. w. beruhen, bezüglich ihrer Genauigkeit besonders in dem Falle zu wünschen übrig, dass man nur kleine Stücke der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung hat. Im letzteren häufig vorkommenden Falle vermag allein die Schwimmmethode zufriedenstellende Dienste zu leisten; dieselbe bietet gleichzeitig den bei Untersuchung z. B. von Salzen nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man aus dem Umstande, ob das Krystallpulver gleichzeitig zum Schweben gebracht werden kann oder theilweise zu Boden sinkt, theilweise oben schwimmt, einen Schluss auf die Reinheit der betreffenden Substanz ziehen und nöthigenfalls auf diesem Wege ihre Reinigung vornehmen kann[1]). Die Flüssigkeit, in welcher der zu untersuchende Stoff weder untersinkt noch aufsteigt, sondern gerade frei schwimmt, stellt man sich passend durch die Mischung von Methylenjodid ($CH_2J_2$), welches das spezifische Gewicht 3,3 besitzt, und einem leichteren Kohlenwasserstoff (Toluol, Xylol) her. Das spezifische Gewicht des festen Stoffes ist dann gleich dem nach einer geeigneten Methode zu bestimmenden des Flüssigkeitsgemisches.

Die Frage, wie das spezifische Volum von der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen abhängt, ist mit Erfolg bis jetzt nur, ähnlich wie es mit vielen anderen Eigenschaften der Fall ist, bei den Kohlenstoffverbindungen in Angriff genommen. Wie Kopp (1855) nämlich nachgewiesen hat, kann man das Volum, welches eine g-Molekel einer flüssigen organischen Substanz beim Siedepunkt einnimmt, das Volum also, welches gleich dem Produkte aus Molekulargewicht und spezifischem Volum ist und daher passend „Molekularvolum" genannt wird, aus ihrer Zusammensetzung in folgender Weise berechnen. Es enthalte ein Molekül der betreffenden Verbindung $m$ Atome Kohlenstoff, $n_1$ Atome „Karbonylsauerstoff", d. h. von mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom, $n_2$ Atome von mit seinen beiden Valenzen an zwei Kohlenstoffatome oder Atome anderer Elemente gebundenem Sauerstoff, $o$ Atome Wasserstoff, $p$ Atome Chlor, $q$ Atome Brom, $r$ Atome Jod, $s$ Atome Schwefel, so beträgt ihr Molekularvolum beim Siedepunkt

$$M.V. = 11{,}0\,m + 12{,}2\,n_1 + 7{,}8\,n_2 + 5{,}5\,o + 22{,}8\,p + 27{,}8\,q + 37{,}5\,r + 22{,}6\,s.$$

---

[1]) Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 3. 289 (1889).

Die Formel gilt keineswegs strenge, vielmehr sind Abweichungen von einigen Prozenten nichts Seltenes; aber es ist immerhin im höchsten Grade beachtenswerth, dass man mittels weniger empirischer Konstanten die Molekularvolumina und demgemäss durch Division dieser Grösse in das Molekulargewicht auch die spezifischen Gewichte der zahlreichen aus obigen Elementen kombinirbaren Verbindungen wenigstens annähernd berechnen kann.

So ergiebt die Messung das Molekularvolum des Aceton beim Siedepunkt zu 77,5; aus seiner Formel $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ berechnet sich dasselbe zu

| | |
|---|---|
| 3 Kohlenstoff . . . . . . . . . . | 33,0 |
| 1 Karbonylsauerstoff . . . . . . . | 12,2 |
| 6 Wasserstoff . . . . . . . . . . | 33,0 |
| Summa . . . | 78,2. |

Anwesenheit doppelter Kohlenstoffbindungen im Molekül vergrössert das Molekularvolumen gesetzmässig[1]); wegen weiterer zahlreicher Versuche für die unzweifelhaft vorhandenen und häufig nicht unerheblichen Abweichungen vom einfach additiven Verhalten Regelmässigkeiten allgemeinerer Art aufzufinden und insbesondere jene Abweichungen in Beziehung zur Konstitution zu setzen, sei auf die ausführliche Zusammenstellung verwiesen, die Horstmann[2]) erbracht hat.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors und Broms beträgt beim Siedepunkt 1,56 und 2,96[3]); die Atomvolumina ergeben sich daraus zu 22,7 und 26,9, also nahe so gross, wie sie Kopp aus den organischen Verbindungen berechnet hat (22,8 und 27,8); es dürfte deshalb nicht zu gewagt sein, $\frac{1}{5,5} = 0,18$ als das spezifische Gewicht siedenden Wasserstoffs anzusehen.

Was die Frage anbelangt, inwiefern sich die von Kopp getroffene Wahl des Siedepunktes als der Vergleichstemperatur rechtfertigt, so geben darüber folgende Ueberlegungen Auskunft. Im Sinne der Theorie van der Waals' sollte das Molekularvolumen beim kritischen Punkte das $^3/_8$fache des aus den Gesetzen der idealen Gase zu berechnenden betragen; die Erfahrung bestätigt diesen Satz (S. 232) insofern, als das kritische Volumen wenigstens einen für viele Substanzen gleichen Bruchtheil, nämlich $\frac{1}{3,8}$, ausmacht. Ferner geht aus der Gleichung S. 221

$$\varphi_0 = 3\,b$$

hervor, dass die Moleküle beim kritischen Punkte einen für alle Substanzen gleichen Bruchtheil des kritischen Volumens ausfüllen; letz-

[1]) Horstmann, Berl. Ber. **20.** 766 (1887).

[2]) Raumerfüllung fester und flüssiger Körper in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1893.

[3]) Dammer's Handbuch der anorg. Chem. I S. 474 u. 520 (1892).

teres kann somit als ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes angesehen werden. Nun beträgt das Volumen der Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Zuständen einen gleichen Bruchtheil des kritischen Volumens; es können somit die bei übereinstimmenden Zuständen, d. h. bei gleichen reduzirten Drucken und Temperaturen, gemessenen Molekularvolumina ebenfalls als ein Maass des von den Molekülen thatsächlich erfüllten Raumes angesehen werden und damit wird gleichzeitig als Vergleichstemperatur eine gleiche reduzirte, d. h. einen gleichen Bruchtheil der kritischen Temperatur in absoluter Zählung betragende, nahe gelegt; auf Gleichheit des reduzirten Druckes ist, wie wir schon S. 224 sahen, weniger Werth zu legen, weil das Volumen einer Flüssigkeit sich nur äusserst wenig ändert, wenn wir es anstatt beim Atmosphärendruck etwa bei $^1/_2$ oder 2 Atmosphären Druck bestimmen würden (um grössere Aenderungen handelt es sich hier nicht). Nun beträgt aber, worauf Guldberg[1]) aufmerksam machte, die Siedetemperatur in absoluter Zählung für die verschiedensten Substanzen nahe $^2/_3$ der kritischen Temperatur, d. h. die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck ist für die verschiedensten Substanzen eine gleiche reduzirte Temperatur. Ist die Gleichheit auch nicht vollständig erfüllt, so kommt dies aus dem Grunde nicht allzusehr in Betracht, weil das Volumen einer Flüssigkeit durch Aenderungen von 5—10° (um solche Grössen handelt es sich ungefähr) doch immerhin relativ unbedeutend sich ändert. Wir erhalten so das Resultat, dass nicht nur die Wahl des Siedepunkts als Vergleichstemperatur eine zweckmässige war, sondern dass das so bestimmte Molekularvolumen ein für die verschiedensten Substanzen nahezu gleiches Vielfaches des von den Molekülen eingenommenen Raumes beträgt. Indem wir also das Kopp'sche Molekularvolumen als ein Maass des von den Molekülen thatsächlich erfüllten Raumes ansehen müssen, schliessen wir, dass das Volumen eines Moleküls sich additiv berechnen lässt aus den Volumina der Atome. Dies Resultat werden wir auf ganz anderen Wegen weiterhin noch bestätigen können.

**Dichte fester Körper.** Die Volumverhältnisse fester Verbindungen sind noch wenig untersucht; in einzelnen Fällen, bei analog konstituirten Salzen nämlich, ist das Molekularvolum offenbar additiv, wie folgende Tabelle zeigt:

| I | Diff. | II | Diff. | Diff. I—II |
|---|---|---|---|---|
| KCl = 37,4 | | NaCl = 27,1 | | 10,3 |
| | 6,9 | | 6,7 | |
| KBr = 44,3 | | NaBr = 33,8 | | 10,5 |
| | 9,7 | | 9,7 | |
| KJ = 54,0 | | NaJ = 43,5 | | 10,5 |

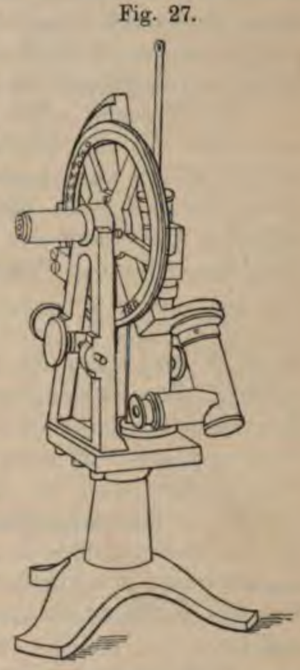
[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 374 (1890).

Sowohl die Differenzen zwischen den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen, wie zwischen den entsprechenden Bromiden und Chloriden, Jodiden und Bromiden sind konstant, die nothwendige und hinreichende Bedingung, um durch Wahl geeigneter Konstanten der Atomvolumina das Molekularvolum mittels Summation jener berechnen zu können. Schröder, der sich durch die Untersuchung dieser Verhältnisse sehr verdient gemacht hat, hat ferner (1877) im Einklang mit Obigem konstatirt, dass in der homologen Reihe der fettsauren Silbersalze das Molekularvolum für jede $CH_2$-Gruppe um einen ziemlich konstanten Betrag (15,3) wächst.

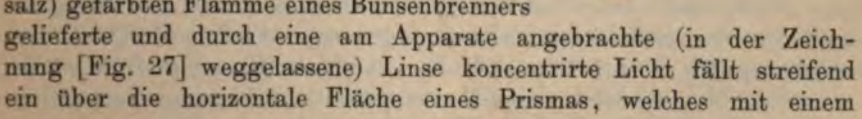
Die Frage, welches die vergleichbare Temperatur sei, ist wegen der geringen Veränderlichkeit der Dichte fester Stoffe mit der Temperatur hier von geringerer Wichtigkeit. Die Beziehung zwischen Atomgewicht und Dichte der Elemente im festen Zustande wurde schon früher bei Besprechung des periodischen Systems (S. 190) dargelegt.

**Brechungsvermögen.** Man kann das optische Brechungsvermögen homogener gasförmiger, flüssiger oder fester Körper mit grosser Genauigkeit bestimmen, indem man sie in ein Hohlprisma einschliesst, bezw. selber in Prismenform bringt, und mittels eines Spektrometers die Ablenkung misst, welche ein von monochromatischem Lichte gelieferter Strahl aus seiner Bahn erfährt. Bequemer ist in ihrer Anwendung häufig die Methode der totalen Reflexion, welche den von Kohlrausch, Abbe u. A. angegebenen Refraktometern zu Grunde liegt, und neuerdings von Pulfrich bei Konstruktion eines für die Untersuchung von Flüssigkeiten bestimmten, ungemein handlichen Apparats verwendet wurde. Da für die praktischen Bedürfnisse des chemischen Laboratoriums es sich fast ausschliesslich um die Bestimmung des optischen Verhaltens von Flüssigkeiten handelt, und der Pulfrich'sche Apparat[1]) mit der Einfachheit der Handhabung eine für die meisten Zwecke mehr als ausreichende Genauigkeit vereinigt, so erscheint eine Beschreibung dieses Apparates am Platze.

Fig. 27.



Das von der homogen (z. B. mit Natriumsalz) gefärbten Flamme eines Bunsenbrenners gelieferte und durch eine am Apparate angebrachte (in der Zeichnung [Fig. 27] weggelassene) Linse koncentrirte Licht fällt streifend ein über die horizontale Fläche eines Prismas, welches mit einem



[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **8.** 47 (1888), **15.** 389 (1895); Zeitschr. physik. Chem. **18.** 294 (1895).

brechenden Winkel von 90° versehen ist. Auf dem Prisma ist ein zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmter Glascylinder in der Weise aufgekittet, dass sein unterer Rand ringsum tiefer liegt als die runde, eingeschlossene Fläche des Prismas, und so der streifende Eintritt des Lichtes über die Kittstelle hinweg erfolgt. Da die Prismenfläche nur gerade bedeckt zu sein braucht, so genügen wenige Tropfen der Flüssigkeit zur Messung, ein gerade für chemische Untersuchungen nicht gering anzuschlagender Vortheil. Das Prisma ruht mit seiner mattgeschliffenen Hypotenusenfläche auf einem abgeschrägten Messingblock, welcher mit einem Hohldreikant verbunden ist; letzteres wird über ein genau passendes massives Dreikant geschoben, welches sich auf der Fussplatte erhebt. Man erreicht durch diese sehr sichere Führung, dass nach dem Abnehmen das Prisma immer wieder in seine frühere Lage zurückkehrt und eine Neujustirung auch nach langem Gebrauche nicht erforderlich ist. Die Normalen der beiden Prismenflächen sind mittels der Justirvorrichtung, welche den Messingblock, auf dem das Prisma ruht, mit dem Hohldreikant verbindet, parallel zur Drehungsebene des Theilkreises gestellt; von der richtigen Einstellung überzeugt man sich am einfachsten durch Messung des genau bekannten Brechungsindex reinen Wassers bei gemessener Temperatur, bezw. ermittelt man die kleine Korrektion, die an allen Ablesungen anzubringen ist.

Die Messung selber besteht einfach darin, dass man das Fadenkreuz des mit der Alhidade des Theilkreises verbundenen Fernrohrs auf die scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel einstellt und so den Austrittswinkel $i$ des Lichtstrahles ermittelt. Dann gilt, wie sich aus einfacher Anwendung des Brechungsgesetzes ergiebt, für den gesuchten Brechungsindex der Flüssigkeit

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

worin $N$ denjenigen des Glasprismas für die betreffende Lichtart bezeichnet. Für Natriumlicht gestattet eine dem Instrumente beigegebene Tabelle den zum Winkel $i$ gehörigen Brechungsindex ohne weitere Rechnung sofort zu entnehmen. Da kaum eine andere Eigenschaft der Flüssigkeiten einer so einfachen und genauen Bestimmung fähig ist, wie das Lichtbrechungsvermögen mit obigem Apparate, so sollte man die Bestimmung desselben nicht unterlassen, wo es sich um die Charakterisirung unbekannter Substanzen handelt. Auch zu analytischen Zwecken (Untersuchung von Lösungen) lässt sich der Apparat gut verwenden.

Neuerdings hat Le Blanc[1]) ein sehr einfaches Verfahren angegeben, das mittels des gleichen Apparates auch das Brechungsvermögen optisch isotroper fester Stoffe mit grosser Genauigkeit zu messen gestattet. Man schüttet einige Messerspitzen der fein gepulverten Substanz in den Cylinder des Refraktometers und fügt eine Mischung zweier

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 433 (1892).

Flüssigkeiten (z. B. Bromnaphtalin und Aceton) hinzu, zwischen deren Brechungskoefficienten derjenige der festen Substanz liegen muss. Ist letzterer sehr verschieden von dem der Mischung, so bleibt das Gesichtsfeld des Fernrohrs fast gleichmässig dunkel; man fügt Aceton oder Bromnaphtalin hinzu, je nachdem durch Zusatz der einen oder der anderen Flüssigkeit Aufhellung erfolgt. Ist man dem gesuchten Punkt bereits näher gekommen, so dass zwei Theile des Feldes verschieden hell erscheinen, so kann man bereits vorhersehen, ob die Flüssigkeit von kleinerem oder grösserem Brechungsvermögen hinzuzufügen ist; wenn nämlich das Brechungsvermögen des Gemisches grösser als das des Pulvers ist, so erscheint auf der Grenze zwischen Hell und Dunkel ein heller Streifen, der auf Totalreflexion des einfallenden Lichtes seitens der festen Substanz zurückzuführen ist und im entgegengesetzten Falle fehlt. Macht man durch weiteren Zusatz die Brechungskoefficienten von fester Substanz und Mischung genau gleich, so wird die Grenze so scharf, wie bei Anwendung einer reinen Flüssigkeit, und man braucht also nur auf die so erhaltene scharfe Grenze einzustellen, um den Brechungskoefficienten der festen Substanz der Tabelle des Apparates sofort entnehmen zu können. Auch zur Messung des Brechungsexponenten des ordentlichen Strahles optisch einaxiger Körper ist die Methode brauchbar, nicht aber, wenigstens nicht in dieser Form, für den des ausserordentlichen Strahles oder zur Untersuchung optisch mehraxiger Körper.

**Molekularrefraktion organischer Verbindungen.** Der Brechungskoefficient eines Stoffes ändert sich mit seiner Temperatur und besonders mit seinem Aggregatzustande; wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, nun wesentlich darum handelt, die Beziehungen zwischen optischem und chemischem Verhalten klarzulegen, so ist nur dann Aussicht auf Erfolg zu hoffen, wenn man eine Funktion des Brechungsindex ausfindig macht, die, von jenen Einflüssen befreit, wesentlich durch die chemische Natur des Stoffes bedingt ist. Zum Theil genügt der um 1 verminderte Brechungskoefficient, dividirt durch die Dichte

$$\frac{n-1}{d} = \text{spezifisches Brechungsvermögen},$$

obigen Anforderungen, wie Gladstone und Dale[1]), sowie besonders Landolt[2]) nachwiesen. Es ist das spezifische Brechungsvermögen in der That von der Temperatur in den meisten Fällen nur wenig abhängig; ausserdem behält in einem Gemische verschiedener Stoffe jeder sein spezifisches Brechungsvermögen (annähernd) unverändert, wie bereits (S. 106) gezeigt wurde. Aenderungen des Aggregatzustandes gegenüber versagt jedoch obiger Ausdruck; denn das spezifische Bre-

---

[1]) Phil. Trans. 1858. S. 8, 1863. S. 523.
[2]) Pogg. Ann. **123.** 595 (1864).

chungsvermögen einer Flüssigkeit und ihres Dampfes ist im allgemeinen beträchtlich verschieden.

Die Bedingung, auch von Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängig zu sein, erfüllt in hohem Grade eine von Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Leyden gleichzeitig (1880) vorgeschlagene Formel, zu der folgende Betrachtungen führen [1]).

Die Clausius-Mossotti'sche Theorie der Dielektrika geht von der Annahme aus, dass die (kugelförmig gedachten) Moleküle elektrisch leitend seien und dass hierauf die schwächende Wirkung beruhe, welche die gegenseitige Anziehung oder Abstossung zweier elektrisch geladener Punkte durch Umgebung mit einem Dielektrikum erfährt. Bezeichnet $u$ den Bruchtheil des Gesammtvolums, der von den Molekülen wirklich eingenommen ist, so berechnet sich aus dieser Anschauung die Dielektricitätskonstante [2]) zu

$$K = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

woraus folgt

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

Nun ist nach der elektromagnetischen Lichttheorie

$$K = N^2,$$

wenn wir mit $N$ den Brechungskoefficienten für die betreffenden Wellen bezeichnen; führen wir dies ein und dividiren durch $d$, so wird

$$\frac{u}{d} = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = R$$

einen von Temperatur, Druck und Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängigen Ausdruck darstellen müssen, weil $\frac{u}{d}$ nach Definition offenbar das wahre spezifische Volum der Moleküle bedeutet, d. h. dasjenige Volum, das von den Molekülen einer g-Substanz thatsächlich ausgefüllt wird. $R$ nennt man die spezifische Refraktion.

Zur Bestimmung von $N$ bedient man sich, um sich möglichst vom Einfluss der optischen Dispersion zu befreien, in Ermanglung eines Besseren der Cauchy'schen Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

die für $\lambda = \infty$

$$N = A$$

liefert; diese Extrapolation wird offenbar um so ungenauere Resultate liefern, je stärker die betreffende Substanz das Licht dispergirt; man kann übrigens häufig mit ausreichender Annäherung den für rothes Licht bestimmten Brechungsindex gleich $N$ setzen.

---

[1]) Lorentz, Wied. Ann. **9.** 641; Lorenz, ibid. **11.** 70 (1880).
[2]) Clausius, Ges. Abh. II 135 (1867).

Erfahrung bestätigt nun in der That in sehr bemerkens-
'eise den Schluss, dass die spezifische Refraktion eine für
ene Substanz charakteristische Grösse ist, unter welchen Be-
man sie auch untersucht, und zwar gilt dies nicht nur, wenn
dem sogenannten „Brechungskoefficienten für unendliche
;en", sondern auch, wenn man mit dem für eine beliebige
es sichtbaren Spektrums bestimmten Brechungskoefficienten
Vie schon S. 107 gezeigt, liefert die Mischungsformel bessere
wenn man mit dem $n^2$- als wenn man mit dem $n$-Ausdruck
ıd es sprechen alle Erfahrungen dafür, dass bei der Unter-
les Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammen-
ıd dem optischen Verhalten der erstere den entschiedenen
rdient.

relativ kleinen Aenderungen des Brechungsvermögens durch
lehnung genügen beide Ausdrücke, wie folgende, aus den
er ausgeführten Bestimmungen Rühlmann's berechnete,
Linie bezüglichen Zahlen beweisen:

| $t$ | $\frac{n-1}{d}$ | $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| 0° | 0,3338 | 0,2061 |
| 10° | 0,3338 | 0,2061 |
| 20° | 0,3336 | 0,2061 |
| 90° | 0,3321 | 0,2059 |
| 100° | 0,3323 | 0,2061 |

Ueberlegenheit des $n^2$-Ausdruckes über die alte Formel zeigt
darin, dass nur er auch von dem Aggregatzustande un-
st, wie folgende Beispiele [1]) zeigen, in denen der Brechungs-
$n$ sich wiederum auf die Na-Linie bezieht:

| | $t$ | $\frac{n-1}{d}$ | | | $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Dampf | Flüssigkeit | Diff. | Dampf | Flüssigkeit | Diff. |
| . . . | 10° | 0,3101 | 0,3338 | —0,0237 | 0,2068 | 0,2061 | +0,0007 |
| lenstoff | 10° | 0,4347 | 0,4977 | —0,0630 | 0,2898 | 0,2805 | +0,0093 |
| . . . | 10° | 0,2694 | 0,3000 | —0,0306 | 0,1796 | 0,1790 | +0,0006 |

Produkt von spezifischer Refraktion $R$ und Molekulargewicht $M$

$$M R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

[1]) ühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 4 (1891).

bezeichnet man als Molekularrefraktion; bezüglich der Molekularrefraktion haben sich nun ähnliche Gesetzmässigkeiten wie für das Molekularvolumen ergeben, und es hat sich sogar der Einfluss der Konstitution auf das optische Verhalten viel unzweideutiger feststellen lassen, wie bei den Beziehungen zwischen Dichte und stofflicher Natur. Die Molekularrefraktion einer Verbindung lässt sich berechnen aus der Summe der Atomrefraktionen; die Atomrefraktion ist jedoch nur für die einwerthigen Elemente einigermaassen konstant (unabhängig von der Natur der im Moleküle ausserdem noch vorhandenen Elemente); sie variirt für den Sauerstoff und den Kohlenstoff je nach der Art der Bindung nicht unerheblich.

In der folgenden Tabelle sind die von J. W. Brühl[1]), der seit 1880 neben Landolt durch Herbeischaffung und Berechnung eines grossen Beobachtungsmateriales am meisten zum Ausbau der Lehre von den Refraktionsäquivalenten beigetragen hat, kürzlich neu berechneten Atomrefraktionen ausgeführt; diejenigen für Natriumlicht sind Conrady's[2]) Rechnungen entnommen.

| | für rothe H-Linie | für Na-Linie | für blaue H-Linie | Atom-dispersion blau-roth |
|---|---|---|---|---|
| Einfach gebundener Kohlenstoff | 2,365 | 2,501 | 2,404 | 0,039 |
| Wasserstoff | 1,103 | 1,051 | 1,139 | 0,036 |
| Hydroxylsauerstoff | 1,506 | 1,521 | 1,525 | 0,019 |
| Aethersauerstoff | 1,655 | 1,683 | 1,667 | 0,012 |
| Karbonylsauerstoff | 2,328 | 2,287 | 2,414 | 0,086 |
| Chlor | 6,014 | 5,998 | 6,190 | 0,176 |
| Brom | 8,863 | 8,927 | 9,211 | 0,348 |
| Jod | 13,808 | 14,12 | 14,582 | 0,774 |
| Aethylenbindung | 1,836 | 1,707 | 1,859 | 0,23 |
| Acetylenbindung | 2,22 | — | 2,41 | 0,19 |

Die Atomrefraktionen einer grossen Reihe anderer Elemente sind meist aus ihren organischen Verbindungen unter Zugrundelegung obiger Werthe bestimmt worden. Es hat sich durchweg eine sehr bedeutende Veränderlichkeit derselben mit jeder Verschiedenheit der chemischen Bindungsweise herausgestellt, so dass für die anderen Elemente nur Atomrefraktionen angegeben werden können, die keinen weitgehenden Gültigkeitsbereich besitzen. Die Veränderlichkeit wächst naturgemäss mit der Mannigfaltigkeit der Bindungsmöglichkeiten und ist somit für mehrwerthige Elemente besonders gross. Andrerseits bietet diese konstitutive Veränderlichkeit der Atomrefraktionen, sofern ihre Abhängigkeit von der Konstitution nur genau studirt ist, werthvolle Hülfsmittel zu Konstitutionsbestimmungen, wie besonders für die Stickstoffverbindungen durch die umfassenden Untersuchungen von Brühl (Zeitschr. physik. Chem. **16.** 193. 226. 497. 512; **22.** 373; **25.** 577, 1895—1898) nachgewiesen wurde.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 140 (1891). Vgl. auch die umfangreichen Untersuchungen von Kannonikoff, J. pr. Chem. [2] **31.** 339 (1885).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 210 (1889).

Dass selbst dem **Sauerstoff** unter gewissen Bindungsverhältnissen noch andere als die angeführten Atomrefraktionen zukommen, zeigen die Untersuchungen von Nasini, Carrara, Anderlini u. A. (Gazz. chim. ital. **24.** I 1894 und **25.** II 1895; Zeitschr. physik. Chem. **17.** 539, 1895).

Der Gebrauch obiger Zahlen wird am einfachsten aus einigen Beispielen klar werden; die Molekularrefraktion des Benzols ($C_6H_6$) berechnet sich aus ihnen für die rothe H-Linie:

| | | |
|---|---|---|
| 6 Kohlenstoff . . | $= 6 \times 2{,}365 =$ | 14,190 |
| 6 Wasserstoff . . | $= 6 \times 1{,}103 =$ | 6,618 |
| 3 Doppelbindungen | $= 3 \times 1{,}836 =$ | 5,508 |
| | $MR =$ | 26,32 |

Die Beobachtung liefert für obige Lichtart und 20°

$$n = 1{,}4967,\quad d = 0{,}8799,\quad M = 78$$

und somit

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 25{,}93,$$

was gut mit dem obigen Werthe stimmt.

Für Aceton $CO(CH_3)_2$ und Na-Licht berechnet sich

3 Kohlenstoff + 6 Wasserstoff + 1 Karbonylsauerstoff = 16,10,

während die Beobachtung 16,09 liefert.

Gewisse kleine, aber die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen des Ausdrucks $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ von der Proportionalität mit der Dichte bei variabler Temperatur sind vorhanden. Als eine diese Proportionalität noch besser erfüllende Funktion von $n$ hat Eykman[1]) für ein grosses und mannigfaches Beobachtungsmaterial den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n + 0{,}4}$ ermittelt, der jedoch Mangels einer theoretischen Begründung nur als Interpolationsformel zu betrachten ist.

Die in der letzten Kolumne der Tabelle S. 300 verzeichneten Werthe der „Atomdispersionen" ergeben sich aus der Differenz der auf die blaue und auf die rothe H-Linie bezüglichen Werthe. Bei Diskussion des bisherigen Beobachtungsmaterials findet Brühl, dass die Molekulardispersion einer Verbindung, welche also analog der Molekularrefraktion durch den Ausdruck

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{M}{d}$$

($n_\alpha$ und $n_\gamma$ = Brechungsindex für $H_\alpha$ und $H_\gamma$) definirt ist, für eine bestimmte (flüssige oder gasförmige) Substanz von Temperatur und Aggregatzustand ziemlich unabhängig ist; sie kann daher ebenso wie die Molekularrefraktion als eine spezifische Aeusserung der stofflichen Natur und Zusammensetzung der chemischen Körper Verwerthung finden.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14.** 185, **15.** 52 (1895 u. 1896).

Soweit es das vorliegende Beobachtungsmaterial übersehen lässt, kann man in vielen Fällen die Molekulardispersionen aus der Summe der Atomdispersionen berechnen; doch scheinen sich hier noch viel häufiger und ausgesprochener konstitutive Einflüsse geltend zu machen, als bei der Molekularrefraktion. Ein Vergleich der Atomrefraktionen und Atomdispersionen zeigt, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Brechung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist etwa doppelt so gross, wie die des Wasserstoffs, während die Atomdispersionen ungefähr gleich sind. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalbmal so gross, als die des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte; das Jodatom bricht zweimal so stark, als das Chloratom, es zerstreut aber viermal stärker u. s. w. Von Interesse ist, dass der Einfluss der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül bei der Dispersion noch deutlicher zu Tage tritt, als bei der Refraktion.

Wichtig ist die Bemerkung [1], dass die aus dem Verhalten von Verbindungen berechneten Atomrefraktionen des Wasserstoffs und Chlors mit den Werthen übereinstimmen, die sich aus dem Brechungsvermögen dieser Gase im freien Zustande ableiten; erstere betragen nach S. 300 für Na-Licht 1,05 und 6,00, für letztere fand man 1,05 und 5,78. Die Atomrefraktion des freien Sauerstoffs hingegen beträgt 2,05 und liegt also erheblich über dem für Hydroxylsauerstoff gültigen Werth (1,52). — Da die Mischungsformel S. 106 im allgemeinen recht gut stimmt, so kann man auch feste Stoffe sehr bequem in einem geeigneten (d. h. chemisch möglichst indifferenten) Lösungsmittel untersuchen und ihre Molekularrefraktion feststellen; es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass, wenn man die Stoffe in verdünnter Lösung untersuchen würde (wobei man sich vortheilhaft einer optischen Differentialmethode zu bedienen hätte, die direkt den Unterschied des Brechungsvermögens zwischen Lösung und Lösungsmittel lieferte), man zu übersichtlicheren Resultaten gelangte, als bei der Untersuchung reiner Flüssigkeiten, bei denen möglicherweise der Grad der Polymerisation Komplikationen erzeugt, über die die Konstitutionsformeln keine Rechenschaft zu geben im Stande sind.

Wegen einer theoretischen Begründung der für die Molekularrefraktionen geltenden Gesetzmässigkeiten sei folgende kurze Bemerkung gemacht. Nach den Entwicklungen von S. 298 ist die Molekularrefraktion ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes; von letzterem schlossen wir bereits S. 294, dass er sich (wenigstens annähernd) additiv aus dem Volumen der Atome zusammensetze, und das Gleiche muss also, wie wir es thatsächlich fanden, für die Molekularrefraktion gelten. Molekularvolumen und Molekularrefraktion erscheinen also als nahe verwandte Grössen, indem beide dem von den Molekülen erfüllten Raum proportional zu setzen sind.

---

[1] Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 1 (1891).

In der That ist denn auch ein gewisser Parallelismus zwischen den Beziehungen von Molekularvolumen einerseits und Molekularrefraktion andrerseits zum molekularen Bau nicht zu verkennen; beide Eigenschaften sind in ihren Grundzügen additiv; der Einfluss der Konstitution zeigt sich auf der anderen Seite in beiden Fällen übereinstimmend deutlich darin, dass der Karbonylsauerstoff ein grösseres Atomvolumen und eine grössere Atomrefraktion, als der Hydroxyl- oder der Aethersauerstoff besitzt, und Molekularvolumen wie Molekularrefraktion werden durch Gegenwart doppelter Kohlenstoffbindungen vergrössert.

Der Versuch, die Molekularrefraktion einer gasförmigen Verbindung aus der Summe der Molekular- bezw. Atomrefraktionen der Komponenten zu berechnen, liefert bei Anwendung der $n^2$-Formel folgendes Resultat (Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 140, 1881):

| Substanz | Molekularrefraktion | |
|---|---|---|
| | beob. | ber. aus |
| Chlorwasserstoff | 6,70 | $H + Cl =$ 6,83 |
| Chlorkohlenoxyd | 13,32 | $CO + 2Cl =$ 16,59 |
| Cyanwasserstoff | 6,63 | $H + CN =$ 7,21 |
| Wasser | 3,82 | $2H + O =$ 4,14 |
| Ammoniak | 5,63 | $3H + N =$ 5,36 |
| Kohlensäure | 6,71 | $CO + O =$ 7,08 |
| Chloräthyl | 16,35 | $HCl + C_2H_4 =$ 17,49 |
| Stickoxyd | 4,46 | $N + O =$ 4,25 |
| Stickoxydul | 7,58 | $2N + O =$ 6,45 |

Für die Refraktionswerthe der Komponenten sind als Mittelwerthe der direkten Messungen, welche von Dulong, Mascart, Jamin u. A. an den freien Gasen angestellt sind, folgende Zahlen zur Berechnung verwendet:

| H | O | N | Cl | CO | CN | $C_2H_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,05 | 2,05 | 2,20 | 5,78 | 5,03 | 6,16 | 10,66 |

Die Abweichungen, die man zwischen Rechnung und Versuch findet, sind wohl weniger auf Beobachtungsfehler, als vielmehr darauf zurückzuführen, dass eben die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft ist, sondern dass konstitutive Einflüsse sich geltend machen. So kommt dem Sauerstoff im freien Zustande unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu, als in den Kohlenstoffverbindungen, und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem dieses Element durch seine beiden Valenzen mit einem einzigen oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Noch schwankender scheint die Atomrefraktion von Elementen wie Schwefel und Stickstoff zu sein.

**Dielektricitätskonstante.** Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper ändert sich je nach der Natur des Mediums, in welchem sie sich befinden; ziehen sie sich im Vakuum mit der Kraft $k$ an, so beträgt diese Kraft in einem anderen Medium $\frac{k}{D}$, worin $D$, die Dielektricitätskonstante des betreffenden Mediums, stets grösser,

bei Gasen jedoch nur unwesentlich grösser als eins ist. Die Elektrostatik lehrt, dass die Wechselwirkung zweier auf konstanter Potentialdifferenz erhaltener Körper der Dielektricitätskonstante des Mediums direkt proportional ist, und dass ferner, wenn $c$ die Kapazität eines Kondensators im Vakuum (oder auch, was wenig Unterschied macht, in Luft) bedeutet, dieselbe auf $cD$ ansteigt, wenn der Kondensator in einem Medium von der Dielektricitätskonstante $D$ sich befindet. Aus der Theorie der elektrischen Schwingungen folgt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten der Quadratwurzel aus der Dielektricitätskonstante des umgebenden Isolators umgekehrt proportional ist.

Aus obigen Sätzen ergeben sich eine Reihe experimenteller Methoden zur Bestimmung der Dielektricitätskonstanten; wir erwähnen hier:

1. Die Elektrometermethode, die darin besteht, dass man den Ausschlag der Nadel eines passend konstruirten Quadrantenelektrometers einmal in Luft, sodann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, bestimmt (Silow, 1875). Wenn man nach Cohn und Arons[1]) das Elektrometer mit Wechselstrom anstatt mit Gleichstrom auflädt, so lassen sich auch schwach leitende Flüssigkeiten untersuchen.

2. Kondensatormethode, darin bestehend, dass man nach einer geeigneten Methode die Kapazität von Kondensatoren vergleicht, die einmal mit Luft und dann mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Am meisten empfiehlt sich hier die Messung mittels Telephons in der Wheatstone'schen Brücke; die Hauptstörung, welche mangelhafte Isolation der zu untersuchenden Substanzen veranlasste, liess sich durch die Benutzung variabler, in Nebenschluss zu den zu vergleichenden Kondensatoren gelegter Widerstände soweit eliminiren, dass die Methode auch die Untersuchung schwach leitender Flüssigkeiten gestattet und in der Ausführung daher wohl einfacher und genauer, als die Elektrometermethode wurde[2]).

3. Messung der Länge stehender elektrischer Schwingungen. Man bedient sich hier einer Vorrichtung, um stehende elektrische Wellen zu erzeugen und ihre Länge zu bestimmen, die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit direkt und daher nach Obigem der Quadratwurzel der Dielektricitätskonstante des Mediums umgekehrt proportional ist. Ein handlicher Apparat ist neuerdings von P. Drude[3]) angegeben und zu zahlreichen Messungen benutzt worden. Wenn man mit hinreichend kurzen Wellen operirt, so erlaubt die Methode, auch relativ gute Leiter zu untersuchen.

Alle dielektrischen Wirkungen lassen sich, wie schon S. 298 bemerkt, sehr einfach durch die Anschauung erklären, dass ein Dielektrikum aus leitenden, rings von einem Isolator (Lichtäther) umgebenen Theilchen

---

[1]) Wied. Ann. **33.** 13 (1888). — Die Beschreibung einfacher geeigneter Elektrometer siehe bei F. Smale, Wied. Ann. **57.** 215 (1896).

[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **14.** 622 (1893).

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 267 (1897).

besteht; je grösser das Gesammtvolum dieser Theilchen ist, um so grösser wird die Dielektricitätskonstante des betreffenden Mediums.

Die nachfolgende Tabelle enthält einige Werthe für die Dielektricitätskonstanten einer Anzahl Flüssigkeiten bei 18°; die Zahlen lehren auf den ersten Anblick, dass die Dielektricitätskonstante von Substanz zu Substanz ausserordentlichen Variationen unterworfen ist und daher in hohem Maasse zur Charakterisirung eines Stoffes geeignet scheint.

Dielektricitätskonstanten einiger Flüssigkeiten bei 18°.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzol | 2,29 | Isobutylalkohol | 19 |
| Xylol | 2,35 | Amylalkohol | 16 |
| Schwefelkohlenstoff | 2,58 | | |
| Aether | 4,35 | Chloroform | 5,0 |
| Anilin | 7,28 | Aethylenchlorid | 11 |
| | | Aethylenbromid | 4,8 |
| | | Aethylacetat | 6,3 |
| Methylalkohol | 32 | Orthonitrotoluol | 28 |
| Aethylalkohol | 26,1 | Nitrobenzol | 36 |
| Propylalkohol | 22 | Wasser | 80 |

Ersetzen wir in dem Ausdrucke (S. 298)

$$R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

$N^2$ durch $D$, so bedeutet

$$R = \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

die spezifische Refraktion für sehr lange Wellen, weil sich ja die Messungen der Dielektricitätskonstante stets auf Aetherwellen von ungeheuer viel grösserer Wellenlänge als der des sichtbaren Lichtes beziehen. Man sollte daher erwarten, dass die für die optisch gemessene Refraktion gefundenen Regelmässigkeiten sehr viel deutlicher werden, wenn man anstatt des optischen Brechungsindex $N$ den von dem Einflusse der Dispersion befreiten (d. h. auf sehr lange Wellen bezüglichen) Werth des elektrischen Brechungskoefficienten ($= \sqrt{D}$) einführt.

Diese Annahme bestätigt sich jedoch nicht, wie zuerst in weiterem Umfange die eingehenderen Untersuchungen von Landolt und Jahn[1]) bewiesen. Es ist sogar der Ausdruck der elektrischen Refraktion nicht entfernt in dem Maasse bei ein und derselben Substanz von Temperatur und Aggregatzustand unabhängig, wie derjenige der optischen Refraktion, und ebensowenig lässt sich die spezifische Refraktion von Mischungen mit einiger Sicherheit nach der Mischungsformel berechnen[2]).

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 289 (1892).

[2]) Vgl. hierzu u. A. die Untersuchungen von F. Ratz, Zeitschr. physik. Chem. **19.** 94 (1896); Linebarger, ibid. **20.** 131 (1896); J. Philip, ibid. **24.** 18 (1897).

Die Erklärung dieses Verhaltens liegt in dem Umstande, dass nur in relativ seltenen Fällen der aus der Formel von Cauchy für lange Wellen extrapolirte Brechungskoefficient mit der Quadratwurzel aus der Dielektricitätskonstante zusammenfällt. Um eins der krassesten Beispiele zu erwähnen, so beträgt der auf lange Wellen extrapolirte optische Brechungskoefficient des Wassers 1,3, die Quadratwurzel aus seiner Dielektricitätskonstante hingegen nahe 9, oder es liegt, mit anderen Worten, im ultrarothen Spektrum ein Gebiet sehr starker (und zwar anomaler) Dispersion. Diese starken Dispersionserscheinungen im ultrarothen Gebiete des Spektrums sind bisher noch wenig untersucht, und wir haben zur Zeit auch nicht die Hülfsmittel, die völlige Dispersionskurve aufzunehmen, weil die längsten bisher untersuchten Wärmewellen immer noch sehr viel kürzer sind, als die kürzesten elektrischen Wellen, die zu erzeugen und zu messen bisher möglich war, so dass ein grosses und sicherlich hochinteressantes Gebiet der Forschung zur Zeit unzugänglich ist; doch lassen die neueren Untersuchungen Drude's (l. c. S. 304) es deutlich erkennen, dass diese Dispersionserscheinungen hauptsächlich durch das Vorkommen von Hydroxylgruppen im Moleküle bedingt sind, und dass im Sinne der Helmholtz'schen Dispersionstheorie die erwähnten anomalen Dispersionserscheinungen von dem Auftreten von Absorptionsbanden im ultrarothen Theile des Spektrums begleitet sind.

Vom Standpunkte der früher (S. 298) erwähnten Theorie von Clausius und Mossotti könnte man die Erscheinungen so deuten, dass die Moleküle aus einem (oder mehreren) sehr gut leitenden Kerne und einer schlechter leitenden Hülle bestehen; dann würde die optische Refraktion ein Maass des Volumens des gut leitenden Kerns sein, während die für sehr lange Wellen gemessene elektrische Refraktion das Volumen des Kerns plus der schlecht leitenden Hülle misst. Das ausgesprochen additive Verhalten der optischen Molekularrefraktion würde sich dadurch erklären, dass das Volumen der gut leitenden Kerne der Summe der Volumina der Bestandtheile nahe gleich ist, während das Volumen von Kern und Hülle sehr starken konstitutiven Einflüssen unterworfen ist. Natürlich ist diese Auffassung zur Zeit sehr hypothetisch; jedenfalls aber können wir uns von einer Erklärung der anomalen Dispersion im Gebiete der längeren Wellen weitgehende Aufschlüsse über die Molekularkonstitution der Materie versprechen.

**Magnetische Drehung der Polarisationsebene.** Wie Faraday 1846 entdeckt hat, erhalten durchsichtige Stoffe, die sich in einem magnetischen Felde befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes in der Richtung der Kraftlinien zu drehen, und zwar ist die beobachtete Drehung proportional der Dicke der durchstrahlten Schicht und der Intensität des magnetischen Feldes. Der Sinn der Drehung ist für die überwiegende Mehrzahl der Stoffe (z. B. für alle organischen Verbindungen) der gleiche, nämlich für den Beobachter derjenige, in welchem der magnetisirende Strom kreist, aber ihre Grösse ist von der Natur des Stoffes abhängig; die Aufgabe, die Beziehungen zwischen der Grösse der Drehung und der chemischen Natur der Substanz klarzulegen, ist neuerdings (seit 1882) von P. H. Perkin im weiten Umfange in Angriff genommen. Als Maass des magnetischen Drehungs-

vermögens eines Stoffes betrachtet Perkin den bei einer bestimmten Intensität des magnetischen Feldes beobachteten Drehungswinkel dividirt durch die Dichte des Stoffes und durch den Drehungswinkel einer Wasserschicht von gleicher Dicke im gleichen Felde; diese Grösse nennt er „spezifische Rotation", ihr Produkt mit dem Molekulargewicht des Stoffes dividirt durch dasjenige des Wassers die Molekularrotation. Man trifft hier ähnliche Verhältnisse an, wie wir sie bezüglich der Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Zusammensetzung und Konstitution vorfanden: es lässt sich durch geeignete Wahl der Werthe der „Atomrotationen" die Molekularrotation organischer Verbindungen aus der Summe jener häufig in guter Annäherung berechnen, und es kommt auch hier den mehrwerthigen Elementen deutlich eine verschiedene Atomrotation je nach ihrer Bindungsweise zu [1]).

**Magnetismus.** Der Molekularmagnetismus, d. h. der auf Wasser = 1 bezogene und mit dem Molekulargewicht multiplizirte spezifische Magnetismus einer Anzahl organischer Verbindungen wurde von Henrichsen [2]) bestimmt, wobei er sich der Torsionsmethode von G. Wiedemann bediente. Die untersuchten Stoffe waren sämmtlich diamagnetisch. Der Molekularmagnetismus konnte aus passend gewählten „Atommagnetismen" durch Summation berechnet werden, erwies sich also ausgesprochen additiv; Anwesenheit doppelter Kohlenstoffbindungen im Molekül scheint den Diamagnetismus zu vergrössern.

Nach neueren Untersuchungen von G. Jäger und St. Meyer (Wied. Ann. **63.** 83, 1897) stehen die Atommagnetismen der paramagnetischen Elemente Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan in äquivalenten wässerigen Lösungen ihrer Verbindungen in dem einfachen Zahlenverhältniss 2 : 4 : 5 : 6 und Chrom scheint sich zwischen Nickel und Kobalt einzureihen.

Auffällig ist, dass die magnetische Susceptibilität nicht nur von dem Anion, sondern auch von der Werthigkeit des Kations unabhängig zu sein scheint, indem sie für Lösungen von Ferro- und Ferrisalzen, die gleich viel Eisen enthalten, gleich ist.

**Verbrennungswärme.** Unter der Verbrennungswärme eines Stoffes versteht man diejenige Wärmemenge, welche bei der vollständigen Oxydation einer g-Molekel des Stoffes entwickelt wird; sie ist ein wenig verschieden, je nachdem die Verbrennung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum sich vollzieht, und zwar ist die erste Grösse kleiner um den Wärmewerth der bei der Verbrennung geleisteten äusseren Arbeit; doch beträgt bei den Kohlenwasserstoffen z. B. dieser Unterschied gewöhnlich weniger als 0,5 Prozent des Gesammtwerthes. Das Nähere hierüber sowie über die Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme kann erst im Kapitel „Thermochemie" des vierten Buches erfolgen; an dieser Stelle jedoch seien bereits die gesetzmässigen Beziehungen dargelegt, zu deren Erkenntniss man bei der Untersuchung organischer Verbindungen gelangt ist.

---

[1]) Näheres siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem. 2. Aufl. I S. 499 (1891).
[2]) Wied. Ann. **34.** 180 (1888).

Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht bisher die Kohlenwasserstoffe untersucht; theoretisch lässt sich mit J. Thomsen[1]) über ihre Verbrennungswärme Folgendes vorhersagen: Den Vorgang der Verbrennung können wir uns in zwei Phasen zerlegt denken: 1. Zerlegung des Moleküls in die einzelnen Atome, 2. Verbindung der einzelnen Atome mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs entwickelt wird, ist also gleich der Wärmeabsorption, die man bei der Zertheilung des Kohlenwasserstoffs in isolirte Kohlenstoffatome und isolirte Wasserstoffatome beobachten würde, vermehrt um die Wärmeentwicklung bei der Verbindung der isolirten Atome mit Sauerstoff. Ob der Vorgang in dieser Weise sich wirklich vollzieht, ist für die Betrachtungen völlig gleichgültig, da nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärmemenge gleich gross sein muss, wie sich der Vorgang auch abspielt.

Machen wir nun die Hypothese, dass die Abtrennung eines Wasserstoffs immer den gleichen Betrag $S$ von Wärmeabsorption liefert, wo auch die Abtrennung erfolgt, und dass es zur Lösung einer einfachen, doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung immer der gleichen Wärmezufuhr $U$, $V$ oder $W$ bedarf, wo auch die Lösung erfolgt, so beträgt die Wärmeabsorption $A_1$ bei der Zertheilung eines Kohlenwasserstoffs $C_aH_{2b}$

$$A_1 = 2bS + xU + yV + zW,$$

wenn $x$ die Zahl der einfachen, $y$ die der doppelten und $z$ die der dreifachen Bindungen bedeutet. Da im Molekül $4a$ Kohlenstoffvalenzen vorhanden sind, von denen $2b$ durch Wasserstoff gesättigt sind, so sättigen $4a - 2b$ Valenzen sich paarweise gegenseitig und es muss

$$4a - 2b = 2x + 4y + 6z$$

sein, weil jede einfache Bindung zwei, jede doppelte vier und jede dreifache sechs Valenzen verbraucht. Somit wird

$$x = 2a - b - 2y - 3z$$

und für die Wärmeabsorption $A_1$ finden wir

$$A_1 = 2bS + (2a - b - 2y - 3z)U + yV + zW.$$

Die Wärmeentwicklung $A_2$ bei der Verbrennung der isolirten Atome beträgt

$$A_2 = aP + 2bQ,$$

wenn $P$ die Verbindungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms, $Q$ die eines isolirten Wasserstoffatoms bezeichnet, und für die Verbrennungswärme bei konstantem Volum finden wir

$$A_2 - A_1 = aP + 2bQ - 2bS - (2a - b - 2y - 3z)U - yV - zW.$$

Um die Verbrennungswärme bei konstantem Druck zu erhalten, ist zu beachten, dass die Verbrennung des gasförmigen Moleküls

---

[1]) Thermochem. Untersuchungen Bd. IV. Leipzig 1886; Zeitschr. physik. Chem. **1.** 369 (1887).

$C_aH_{2b}$ $a + \frac{b}{2}$ Mol. Sauerstoff erfordert, und dass sich $a$ Mol. gasförmige Kohlensäure und $b$ Mol. flüssiges Wasser bilden; es entsteht also eine Volumverminderung von $1 - \frac{b}{2}$ Mol., welcher

$$0{,}580 - 0{,}290\, b \text{ Cal.}$$

entsprechen; addiren wir diese (übrigens sehr geringfügige) Korrektion zu $A_2 - A_1$, so erhalten wir für die Verbrennungswärme $\mathfrak{V}(C_aH_{2b})$ bei konstantem Druck eines Kohlenwasserstoffs $C_aH_{2b}$

$$\mathfrak{V}(C_aH_{2b}) = aA + bB + yC + zD + 0{,}580;$$

darin ist

$$A = P - 2U \qquad C = 2U - V$$
$$B = 2Q + U - 2S - 0{,}290 \qquad D = 3U - W.$$

Diese Formel erlaubt in der That die in grossen Kalorien ausgedrückte Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe recht genau zu berechnen, wenn man die vier Konstanten

$$A = 106{,}17 \qquad C = 15{,}465$$
$$B = 52{,}53 \qquad D = 43{,}922$$

annimmt.

Die Verbrennungswärme des Diallyls findet man z. B.

$$\mathfrak{V}(C_6H_{10}) = 6A + 5B + 2C + 0{,}58 = 931{,}2 \text{ Cal.},$$

während Thomsen 932,8 gefunden hat. Man kann jedoch natürlich nicht aus den empirisch bestimmten Werthen von $A$, $B$, $C$ und $D$ die Werthe von $P$, $Q$, $S$, $U$, $V$, $W$ einzeln ermitteln.

Die obige Formel ist nicht anwendbar auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette, wie z. B. auf Trimethylen oder Benzol. So würde sich für die Verbrennungswärme des letzteren Stoffes ($C_6H_6$) im gasförmigen Zustande unter der Annahme von neun einfachen Bindungen nach der oben verzeichneten Formel

$$\begin{aligned} 6A &= 637{,}02 \\ +\ 3B &= 157{,}59 \\ +\ 0{,}580 &= \ \ 0{,}58 \\ \hline & \ \ 795{,}19 \end{aligned}$$

berechnen; nimmt man aber im Benzol drei doppelte Bindungen an, so würde sich ergeben

$$795{,}19 + 3 \times 15{,}465 = 841{,}585;$$

beide Werthe differiren zu sehr von demjenigen, zu welchem die direkte Messung führte, nämlich 787,5, wenn auch der unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechnete Werth ihm bereits ziemlich nahe kommt. Zufällig hatte Thomsen durch Anwendung des Universalbrenners etwas zu hohe Verbrennungswärmen erhalten und so war es gekommen, dass seine älteren, nunmehr als ein wenig fehlerhaft erkannten Werthe der Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols ziem-

lich genau mit dem unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechneten übereinstimmten — ein Umstand, der ihn seiner Zeit bestimmte, die Formel Kekulé's für unrichtig zu erklären und Veranlassung zu mehrfachen Debatten lieferte.

Das in der Folge besonders durch Berthelot in Paris und Stohmann in Leipzig, die beide mit der kalorimetrischen Bombe arbeiteten, sehr erweiterte Beobachtungsmaterial lieferte einen ausgedehnteren Untergrund für den theoretischen Ausbau der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und chemischer Konstitution; eine erneute Diskussion der Beobachtungen führte sodann Thomsen[1]) zu der Schlussfolge, dass die Benzolbindung einen anderen Wärmewerth besitzt, als die Aethylenbindung.

Um genügendes Material zur Prüfung dieser Anschauung zu haben, rechnete Thomsen jetzt mit den Verbrennungswärmen einer Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, die im festen Aggregatzustande gemessen waren; die Annahme, dass hier die gleichen Formeln, wenn auch natürlich mit veränderten Konstanten, gültig sein werden, rechtfertigt sich aus dem Umstande, dass auch die Sublimationswärmen, welche offenbar den Ueberschuss der Verbrennungswärme im gasförmigen über die im festen Aggregatzustand angeben, jedenfalls in einem gesetzmässigen Zusammenhange mit der Konstitution stehen, und dass vor allem jene Grössen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Verbrennungswärme betragen.

Es zeigte sich in der That, dass man die Verbrennungswärme von Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenantren, Chrysen, sämmtliche Stoffe im krystallisirten Zustande genommen, nach der Formel

$$\mathfrak{V}(C_aH_{2b}) = 104{,}3\,b + 49{,}09\,m + 105{,}47\,n$$

berechnen kann, wenn der Kohlenwasserstoff $m$ einfache und $n$ doppelte Bindungen enthält; der Anschluss der Formel an die Erfahrung ist ein sehr guter, wenn man dem Benzol drei, dem Naphtalin vier, dem Anthracen, Phenantren und Chrysen je sechs doppelte Bindungen zuschreibt. Mittels der gleichen Formel kann man ferner die Verbrennungswärme der phenylsubstituirten Methane berechnen, wenn man dem Radikal $C_6H_4$—C den Wärmewerth 723,7 zuschreibt. Auch mit einigen anderen Erfahrungen ist obige Formel im Einklange; so berechnet sich aus ihr z. B. die Verbrennungswärme des Methans im festen Zustande zu

$$\mathfrak{V}(CH_4) = 2 \times 104{,}3 = 208{,}6,$$

also kleiner als die für gasförmiges Methan gemessene (211,9), wie es ja auch sein muss.

Ein Vergleich der Zahlenwerthe der neuen Formel mit der S. 309 für gasförmige Kohlenwasserstoffe mit offener Kette aufgestellten führt zu dem Ergebnisse, dass die Wärmeentwicklung bei Bildung einer Aethylenbindung erheblich kleiner ist, als diejenige

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7. 55 (1891).

bei Bildung einer Benzolbindung; es dürfte dies Resultat im Zusammenhange mit der bekannten Erfahrung stehen, dass die Bildung von Additionsprodukten bei den aromatischen Stoffen schwieriger vor sich geht, wie bei den Olefinen, dass mit anderen Worten die Doppelbindungen jener Stoffe weit schwieriger zu lösen sind als bei diesen. Dieser Unterschied ist um so bemerkenswerther, als optisch (S. 300) beide Bindungsarten sich gleichwerthig verhalten.

Bei anderen organischen Verbindungen [1]) zeigen die Verbrennungswärmen ebenfalls einen vorwiegend additiven Charakter. Die unverkennbar vorhandenen Einflüsse der Konstitutionsverschiedenheit lassen sich z. B. bei isomeren Säuren in dem verschiedenen Betrag der Verbrennungswärmen mit einiger Sicherheit wiedererkennen und mit den analogen, wenn auch viel ausgeprägteren Variationen anderer physikalischer Eigenschaften (besonders der Dissociationskonstanten) in Parallele setzen [2]). — Im Sinne des Prinzips von Berthelot (Buch IV, Kap. V) hat häufig, aber nicht immer, die labilere Form isomerer Verbindungen den grösseren Energieinhalt und somit die grössere Verbrennungswärme, als die stabilere; da nun im Sinne der stereochemischen Theorie von Baeyer [3]) die mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatome um so instabiler ist, je mehr die Valenzrichtungen von der tetraëdrischen Anordnung abgelenkt, je grösser also gleichsam die Spannungen innerhalb des Moleküls sind, so wächst (in der Regel) die Verbrennungswärme mit der Grösse dieser Spannungen, wie es besonders bei den Polymethylenen $(CH_2)_n$ Stohmann [4]) im allgemeinen bestätigt fand.

**Siedepunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen.** Die Aufgabe, den Siedepunkt einer organischen Verbindung aus ihrer Zusammensetzung und Konstitution etwa mit derselben Sicherheit zu berechnen, wie es z. B. für die Molekularrefraktion möglich ist, ist bisher noch nicht gelöst worden, und zwar bietet dies in praktischer wie rein theoretischer Hinsicht interessante Problem aus dem Grunde nicht unerhebliche Schwierigkeiten, weil der Siedepunkt zweifelsohne von der Konstitution in hohem Maasse abhängt; aus dem gleichen Grunde freilich wird das Problem um so lockender.

Wohl aber hat die Forschung zur Erkenntniss einer Anzahl Regelmässigkeiten [5]) geführt, die bemerkenswerth genug sind, um eine eingehendere Betrachtung zu verdienen, wenn es auch noch nicht gelungen ist, sie von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus zusammen-

---

[1]) Stohmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 334 (1890).

[2]) Stohmann u. Schmidt, ibid. **21.** 314 ref.; Journ. pr. Chem. **53.** 345 (1896).

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 2278 (1885).

[4]) Journ. pr. Chem. **45.** 305. 475; **46.** 530 (1892).

[5]) Zusammengestellt von W. Marckwald, Dissertation. Berlin 1888; vgl. auch Fehling's Handwörterbuch, Art. Siedepunkt (1893), auf den auch wegen der einschlägigen Litteratur verwiesen sei, und Nernst u. Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

zufassen. Diese Regelmässigkeiten haben zum grössten Theile die Aenderung des Siedepunktes zum Gegenstande, welche eine organische Verbindung bei Substitutionen erfährt.

Substitution von $CH_3$. In den homologen Reihen der normalen Alkohole, Säuren, Ester, normalen Nitrile, Ketone steigt der Siedepunkt ziemlich regelmässig von Glied zu Glied um 19—21°, bei den Aldehyden um 26—27°. Bei den Glykolsäureestern findet man die normale Steigerung von 20°, wenn die Methylgruppe in den Alkoholrest, hingegen nur eine Steigerung von 10°, wenn sie in den Säurerest eingeführt wird. Von den aromatischen Verbindungen findet man beim Pyridin und seinen Abkömmlingen die normale Differenz von 21°, bei einigen Aminbasen (Anilin, Toluidin, Piperidin) eine Differenz von 10—11°.

Bei den normalen Kohlenwasserstoffen hingegen, ferner beim Eintritt von $CH_3$ in den Benzolkern oder in Seitenketten beobachtet man wohl stets ein Steigen des Siedepunktes, aber ohne deutlich erkennbare Regelmässigkeit.

Substitution von Cl, Br, J. Bei Einführung des ersten Cl-Atoms in eine Methylgruppe steigt der Siedepunkt um ca. 60°; das zweite und dritte Cl-Atom wirkt aber viel weniger, wie das Beispiel der chlorirten Essigsäuren zeigt:

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | siedet bei . . . | 118° |
| $CH_2ClCOOH$ | „ „ . . . | 185° |
| $CHCl_2COOH$ | „ „ . . . | 194° |
| $CCl_3COOH$ | „ „ . . . | 195—200° |

Ersetzung von Cl durch Br liefert fast durchgängig eine Steigerung von ca. 24°, durch J eine solche von ca. 50°.

Substitution von OH anstatt H bewirkt durchgehends eine Steigerung von rund 100°; die Phenole und die entsprechenden Amine besitzen gleichen Siedepunkt, hier sind also die Substitutionen von $NH_2$ und OH einander gleichwerthig.

Sehr eingehende und werthvolle Arbeiten über die Wirkung der Substitution negativer Radikale verdankt man L. Henry (Bulletin de l'Académie belgique [3] **15.** Nr. 1 u. 2, 1888); er konstatirte insbesondere, dass die Anhäufung negativer Radikale, in erster Linie Sauerstoff, an einer Stelle des Moleküls einer organischen Verbindung eine starke Zunahme der Flüchtigkeit der betreffenden Verbindung bedingt, dass dieser Einfluss am grössten ist, wenn die substituirten negativen Radikale an einem und demselben Kohlenstoffatome, und dass die Wirkung noch sehr merklich ist, wenn sie an zwei direkt mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen substituirt sind.

Vereinigen sich zwei Verbindungen unter Wasseraustritt, so berechnet sich der Siedepunkt des entstandenen Produktes aus der Summe derjenigen der beiden Komponenten, vermindert um 100 bis 120°. So siedet

| | | |
|---|---|---|
| Essigsäure bei | . . . . . . | 118° |
| Aethylalkohol bei | . . . . . | 78,5° |
| | Summa . . | 196,5° |
| Essigäther bei | . . . . . . | 77° |
| | Diff. . . | 119,5° |

Beim Vergleich isomerer Verbindungen ergiebt sich, dass in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt besitzt [1]); je mehr die Kohlenstoffkette sich verzweigt, oder, wie man es auch ausgedrückt hat, je „kugelförmiger“ das Molekül wird, um so mehr nimmt die Flüchtigkeit zu; als Beispiel mögen folgende Pentane $C_5H_{10}$ dienen:

| | $CH_3(CH_2)_3CH_3$ | $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ | $(CH_3)_4C$; |
|---|---|---|---|
| Siedepunkt: | 38° | 30° | 9,5° |

einem Uebergange von $CH_3(CH_2)_2$ in $(CH_3)_2CH$ entspricht allgemein ein Fallen des Siedepunktes um ca. 7°. — Der Siedepunkt von Isomeren liegt ferner um so niedriger, je näher die in ihnen enthaltenen Sauerstoffatome dem Centrum des Moleküls sich befinden; einem Uebergange des primären in den sekundären Alkohol entspricht ein Fallen des Siedepunkts um ca. 19°; z. B.

$CH_3(CH_2)_2CH_2(OH)$ siedet bei 116,8°
$CH_3(CH_2)CH(OH)CH_3$ „ „ 99° Diff. 17,8°

Auch bei den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe siedet von zwei Isomeren dasjenige niedriger, bei dem das Halogen mehr in die Mitte der Atomkette gerückt erscheint; so siedet z. B.

$CH_3CH_2CH_2Cl$ bei 46,5°, $CH_3CHClCH_3$ bei 37°.

Von den Isomeren der Benzolderivate sieden die Orthoverbindungen im allgemeinen höher als die Metaverbindungen, diese wieder höher oder gleich den Paraverbindungen.

Ueber den Einfluss der Doppelbindungen des Kohlenstoffs giebt es keine allgemeinen Regeln, doch findet man, dass die entsprechenden Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ und $C_nH_{2n}$ fast gleichen Siedepunkt besitzen, so dass hier also eine Doppelbindung zwei H-Atomen gleichwerthig erscheint; dasselbe gilt von den entsprechenden Alkoholen, Säuren und Estern. In anderen Fällen entspricht der obigen Veränderung im Molekülbau (Kohlenstoffbindung anstatt 2 H) eine erhebliche Aenderung des Siedepunkts; so sieden die nach dem Schema

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > R$$

um 40—41° niedriger als die nach dem Schema

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} > R$$

[1]) B. Tollens, Ber. deutsch. chem. Ges. 2. 83 (1869).

zusammengesetzten Stoffe, worin R ein beliebiges zweiwerthiges Radikal (O, $CH_2$, S, NH u. s. w.) bedeutet.

Bildet sich unter weiterer Abgabe von Wasserstoff eine Acetylenbindung, so steigt der Siedepunkt; so liegt derjenige der Propargylverbindungen um ca. 19,5° höher als der der entsprechenden Propylverbindungen.

Wie von Earp (Phil. Mag. [5] **35.** 458, 1893) bei Besprechung des Einflusses, den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf die Siede- und Schmelzpunkte von Verbindungen ausübt, betont wird, scheint bei Substitutionen die Erhöhung des Molekulargewichts an sich auf Erhöhung des Siedepunkts hinzuwirken; gleichzeitig aber macht sich eine andere Wirkung dahin geltend, dass jede Erhöhung der Symmetrie des Moleküls den Siedepunkt erniedrigt. Beide Einflüsse können sich addiren oder subtrahiren; beim Uebergange von $H_2S$ zu $CH_3SH$ wirkt sowohl die Vergrösserung des Molekulargewichts wie der Verlust an Symmetrie erhöhend, so dass ein Steigen des Siedepunkts von —61° auf +21° die Folge ist. Beim Uebergange von $CH_3SH$ in $(CH_3)_2S$ wirkt die Vergrösserung des Molekulargewichts erhöhend, die Herbeiführung von Symmetrie aber erniedrigend, so dass nur eine relativ geringfügige Steigerung von 21° auf 41° resultirt. Auffallenderweise wirkt jedoch der Eintritt von Methyl in die Stelle des Wasserstoffatoms einer Hydroxylgruppe erniedrigend; wenn daher Methylalkohol in Methyläther übergeht, so wirkt die Substitution und die Erzeugung eines symmetrischen Moleküls in gleichem Sinne und es resultirt ein starkes Sinken des Siedepunkts (von 67° auf —23°).

Sehr bemerkenswerth ist der Versuch von Vernon (Chem. News **64.** 54, 1891), die Siedepunktsregelmässigkeiten zu einem Schluss auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten zu verwenden, indem er von der sehr plausiblen Annahme ausgeht, dass die Abweichungen, die einzelne Substanzen von sonst allgemein zutreffenden Regelmässigkeiten aufweisen, in einer Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle ihren Grund haben. So erhöht in der Regel Verdoppelung des Molekulargewichts den Siedepunkt um ca. 100° (Aethylen siedet bei —105, Butylen bei —5, Octylen bei 126, der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ bei 274); nun fällt in der Reihe Jod-, Brom-, Chlorwasserstoff der Siedepunkt und es wäre für Fluorwasserstoff demgemäss ein noch niedrigerer Siedepunkt zu erwarten (extrapolirt aus den Siedepunkten obiger Stoffe —25, —73, —100 etwa —120); während Fluorwasserstoff in Wirklichkeit bei +19,4°, also ca. 140° zu hoch siedet. Vernon schliesst daraus auf eine zwischen $H_2F_2$ und $H_4F_4$ liegende Molekularformel des flüssigen Fluorwasserstoffs. — Aehnlich sollte man beim Wasser in Analogie zum Schwefelwasserstoff einen bei —100° liegenden Siedepunkt erwarten; da er 200° höher liegt, so ist die Formel $(H_2O)_4$ wahrscheinlich. — Durch ähnliche Betrachtungen findet Vernon die Molekularformeln $S_{12}$, $SO_2$, $SOCl_2$, $SO_3$, $(H_2SO_4)_4$, $(SeO_2)_4$. — Besonders bemerkenswerth ist, dass die Hydroxylverbindungen sämmtlich sich nach diesen Betrachtungen stark polymerisirt ergeben; denn die Thioverbindungen, die SH anstatt OH enthalten, sieden 30° und mehr niedriger, als die entsprechenden Hydroxylverbindungen, während sonst allgemein Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel den Siedepunkt um 40—50° erniedrigt; ferner sieden viele Aether niedriger als die entsprechenden Alkohole (z. B. Methyläther bei —23°, Methylalkohol bei +66°), während sonst Substitution von Wasserstoff durch ein Alkyl den Siedepunkt steigert. Vgl. hierzu S. 263—266.

Es sei am Schlusse dieser Zusammenstellung noch ausdrücklich betont, dass es sich hier nirgends um ein scharfes Naturgesetz, sondern überall nur um Regeln handelt, die mit einer Genauigkeit von mehreren Graden zuzutreffen pflegen; immerhin wird man sich ihrer häufig mit Vortheil bedienen können.

**Die Siedekurven.** Es ist leicht einzusehen, dass der im vorangehenden Abschnitt angestellte Vergleich der Siedepunkte verschiedener Verbindungen auf besonderen wissenschaftlichen Werth keinen Anspruch machen kann, weil der Siedepunkt sozusagen nur einen ganz zufälligen Punkt der Siedekurve (S. 64) bildet, und weil die für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck gefundenen Regelmässigkeiten sich mehr oder weniger stark ändern werden, wenn man die Siedepunkte bei einem beliebigen anderen Punkte mit einander vergleicht.

Bezeichnen wir mit $T_0'$ den absoluten Siedepunkt bei Atmosphärendruck einer als Normalsubstanz gewählten Flüssigkeit, mit $T_0$ ihren Siedepunkt bei einem beliebigen anderen Druck, so gilt nach Ramsay und Young (S. 66) für die Siedetemperatur $T$ einer zweiten Flüssigkeit die Formel

$$T = T_0 A[1 + B(T_0 - T_0')];$$

zweifellos würde rationeller als der blosse Vergleich der Siedepunkte unter Normaldruck verschiedener Stoffe die Untersuchung der Frage sein, wie die Konstanten $A$ und $B$ von der Natur der mit einander verglichenen Stoffe abhängen; anstatt einzelner Siedepunkte würde man dann eben die Siedekurven in Betracht ziehen.

Die obige Formel, so gut sie bei nicht zu hohen Dampfdrucken stimmt, ist immerhin eine rein empirische und begreift nicht den kritischen Punkt in sich. Die Theorie der Siede- und Dampfdruckkurven von van der Waals (S. 226) hat zweifellos insofern ein entschiedenes Uebergewicht, als sie eine streng in sich abgerundete Weiterbildung von Anschauungen darstellt, welche durch die kritischen Erscheinungen nahegelegt werden, und über den einzuschlagenden Weg könnten gar keine Bedenken obwalten, wenn ihre Folgerungen an der Erfahrung sich hinreichend bestätigten, wenn im besonderen wirklich die kritischen Daten eine sichere Berechnung der Siedekurven ermöglichten. Nun sahen wir bereits S. 232, dass dies nicht der Fall ist, dass vielmehr in gewissen Punkten die erwähnte Theorie offenbar reformbedürftig ist. Aus diesem Grunde würde es vielleicht doch zweckmässig sein, wenn man zunächst die bequem zu handhabende Formel von Ramsay und Young ausgiebiger benutzte, um in die Beziehungen zwischen Siedekurve und chemischer Zusammensetzung tiefer einzudringen[1]).

**Die kritischen Daten.** Auf der anderen Seite kann es gar keinem Zweifel unterliegen, dass die kritischen Daten für jede chemisch charakterisirte Substanz von höchster Bedeutung sind, und dass die Aufgabe, ihre Beziehung zur Konstitution darzulegen, von fundamentaler Wichtigkeit ist. Leider ist das bisherige experimentelle Material weder sehr umfangreich, noch hinreichend sicher, indem die Angaben

---

[1]) Ein grosses Beobachtungsmaterial sammelt gegenwärtig in Gemeinschaft mit seinen Schülern G. W. A. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftsmessungen, 1893 ff. Basel bei Benno Schwabe.

verschiedener Beobachter oft erheblich differiren. Aus diesem Grunde war die Ausbeute bis zur Zeit nur gering, und wir wollen uns mit der Besprechung einer von Guye und Heilborn unabhängig gefundenen Regel begnügen.

Im Einklange mit der Erfahrung (S. 232) kann man nach van der Waals das experimentell nur schwierig zu bestimmende kritische Volumen proportional der durch den kritischen Druck dividirten kritischen Temperatur setzen, d. h. proportional dem sogenannten „kritischen Koefficienten“ $k$

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0}.$$

Da nun aber nach den Erwägungen von S. 293 das kritische Molekularvolumen eine additive Eigenschaft ist, so muss es auch der kritische Koefficient sein (Heilborn); andrerseits ist der kritische Koefficient, ebenso wie die Molekularrefraktion (S. 302), ein Maass des von den Molekülen thatsächlich eingenommenen Raumes, und da letzterer eine ausgesprochene additive Eigenschaft ist, so folgt auch hieraus, dass jener es ebenfalls ist (Guye)[1].

In der That findet man, dass

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0} = 1{,}8\, MR$$

gesetzt werden kann, wenn man den kritischen Druck in Atmosphären zählt und die Refraktion $R$ auf unendliche Wellenlänge (S. 298) bezieht; da diese Regel jedoch nur eine grobe Annäherung bildet (der Zahlenfaktor obiger Gleichung schwankt zwischen 1,6 und 2,2), so kann man ebenso gut mit den im Vergleich zu solchen Differenzen wenig verschiedenen Refraktionen für rothes Licht rechnen. Mit etwa dem gleichen Grade von Genauigkeit (d. h. auf ca. 10—20 %) kann man natürlich umgekehrt aus den S. 300 mitgetheilten Atomrefraktionen den kritischen Koefficienten ermitteln.

**Verdampfungswärme.** Nach S. 63 besteht für die molekulare Verdampfungswärme die Beziehung

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T}, \quad \ldots \ldots \ldots (1)$$

oder umgeformt

$$\frac{\lambda}{T} = R \frac{d \ln p}{d \ln T} \quad \ldots \ldots \ldots (2)$$

Nach der Theorie von van der Waals (vgl. insbesondere S. 225) muss der rechts stehende Differentialquotient für korrespondirende Zustände gleichen Werth für alle Substanzen besitzen; da nun aber nach S. 294 beim Siedepunkt die Substanzen unter wenigstens annähernd vergleichbaren Umständen sich befinden, so folgt das Resultat, dass

[1]) Ann. chim. phys. [6] **21.** 206 (1890); Thèse Paris 1892.

der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und Siedepunkt in absoluter Zählung annähernd konstant sein muss (Regel von Trouton). Die folgende Tabelle [1]) illustrirt die annähernde Gültigkeit obiger Regel:

| Substanz | Gew. Verdampfungswärme | $T - 223$ | $\frac{\lambda}{T}$ |
|---|---|---|---|
| Benzol | 94,4 | 80,2 | 20,65 |
| Toluol | 86,8 | 110,8 | 20,61 |
| m-Xylol | 82,8 | 138,5 | 21,03 |
| Wasser | 536,6 | 100,0 | 25,64 |
| Alkohol | 216,5 | 78,2 | 28,09 |
| Essigsäure | 97,0 | 118,5 | 14,72 |
| Methylformiat | 110,1 | 31,8 | 21,45 |
| Aethylformiat | 94,4 | 54,3 | 21,13 |
| Methylacetat | 97,0 | 57,1 | 21,53 |
| Propylformiat | 90,2 | 80,9 | 22,38 |
| Aethylacetat | 88,1 | 77,15 | 21,93 |
| Methylpropionat | 89,0 | 79,7 | 21,99 |
| Propylacetat | 83,2 | 101,25 | 22,45 |
| Aethylpropionat | 81,8 | 99,2 | 22,22 |
| Methylbutyrat | 79,7 | 102,7 | 21,43 |
| Methylisobutyrat | 75,0 | 92,3 | 20,74 |

Bezüglich der Essigsäure, die sich weit vom Normalwerth (21) entfernt, ist zu bemerken, dass Gl. (1) hier versagt, weil der Dampf im Dissociationszustande sich befindet (vgl. S. 335).

**Schmelzpunkt.** Bei der experimentellen Bestimmung des Schmelzpunkts verfährt man am besten in der Weise, dass man ein Thermometer mit der fein gepulverten Substanz umgiebt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt; in Folge der latenten Schmelzwärme bleibt das Thermometer, zumal bei geeignetem Umrühren, längere Zeit, bis nämlich alles geschmolzen ist, bei einer bestimmten und genau messbaren Temperatur stehen, welche dem Schmelzpunkte entspricht. Auf diese Weise können, besonders bei Verwendung grosser Substanzmengen, sehr genaue Zahlen erhalten werden, wie ja auch der Nullpunkt der Thermometerskala mit Hinblick auf die grosse Genauigkeit gewählt worden ist, mit welcher der Schmelzpunkt des Wassers nach obiger Methode sich bestimmen lässt.

Eine zweite Methode, welche ebenfalls grosse Sicherheit der Bestimmung bietet, gleichzeitig aber die Anwendung erheblich geringerer Substanzmengen (10—20 g) ermöglicht, beruht auf der Erscheinung der

[1]) Nach den Messungen von Marshall u. Ramsay, Phil. Mag. [5] 41. 38 (1896).

Unterkühlung oder Ueberschmelzung. Während nämlich ein fester Körper bei seiner Schmelztemperatur unter allen Umständen flüssige Form annimmt, verzögert sich der umgekehrte Uebergang häufig in auffallender Weise und es bedarf eines äusseren Anlasses, damit die flüssige Substanz den ihrer Temperatur entsprechenden festen Zustand annimmt. Leitet man durch Reiben mit einem Glasstabe, sicherer noch durch Einbringen eines Stückchens der festen Substanz das Gefrieren der unterkühlten Flüssigkeit ein, so steigt in Folge der latenten Schmelzwärme die Temperatur auf den Schmelzpunkt und zwar findet diese Einstellung der Temperatur mit grosser Präcision und Sicherheit statt, so dass man auf diesem Wege zu einer genauen Kenntniss jener gelangen kann (vgl. auch S. 251 ff.).

Sowohl die Methoden des Schmelzens wie des Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz liefern bis auf Hundertstelgrade übereinstimmende Zahlen und müssen nach einer eingehenden Untersuchung von Landolt[1]) über die Genauigkeit der Schmelzpunktsbestimmungen als die einzigen bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führen. Nichtsdestoweniger wird man in praxi weitaus am häufigsten, wenn man entweder wegen der doch nicht vollkommenen Reinheit der Substanz auf die äusserste Genauigkeit verzichtet oder aber nicht über hinreichende Mengen verfügt, um nach obigen Methoden operiren zu können, sich des bekannten einfachen Verfahrens bedienen, welches darin besteht, dass man ein Kapillarröhrchen, in welchem die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und beide in ein gemeinsames Bad von Wasser, Oel, Paraffin oder Schwefelsäure taucht. Die Temperatur, die das Thermometer in dem Augenblicke anzeigt, in welchem die in festem Zustande undurchsichtige Masse eben durchsichtig zu werden beginnt, wird als der Schmelzpunkt notirt. In klarem Bade und bei günstiger Beleuchtung ist der Moment der Farbänderung in der Regel scharf zu erkennen, doch sind zuweilen, wenn die Substanz schon vor dem eigentlichen Schmelzen durchscheinende Beschaffenheit annimmt, Beobachtungsfehler von mehreren Graden möglich. In diesem Falle mag das Herabgleiten der schmelzenden Substanz nach einem tiefer gelegenen Theile des Kapillarröhrchens als Anzeichen der beginnenden Verflüssigung dienen; deutlicher wird dieser Moment durch eine von Piccard[2]) angegebene einfache Vorrichtung dem Auge sichtbar gemacht.

Von den Schmelzpunktregelmässigkeiten der Elemente war schon S. 191 die Rede; bei den organischen Verbindungen ist eine von v. Baeyer[3]) angegebene Regel von allgemeinem Interesse, wonach in homologen Reihen die paaren Glieder von den unpaaren sich deutlich unterscheiden:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 349 (1888); vgl. dazu auch R. v. Schneider, Zeitschr. physik. Chem. **22.** 225 (1897).

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **8.** 687 (1875); vgl. auch Art. „Schmelzpunkt" in Fehling's Handwörterbuch (1890).

[3]) Ibid. **10.** 1286 (1877).

Reihe der Fettsäuren.

| | | |
|---|---|---|
| Normale | $C_2H_4O_2$ . . . . . . | + 16,7° Schmelzpunkt |
| | $C_3H_6O_2$ . . . . . . | erstarrt bei — 21° nicht |
| | $C_4H_8O_2$ . . . . . . | 0° |
| | $C_5H_{10}O_2$ . . . . . . | erstarrt bei — 16° nicht |
| | $C_6H_{12}O_2$ . . . . . . | — 2° |
| | $C_7H_{14}O_2$ . . . . . . | — 10,5° |
| | $C_8H_{16}O_2$ . . . . . . | + 16° |
| | $C_9H_{18}O_2$ . . . . . . | + 12° |
| | $C_{10}H_{20}O_2$ . . . . . . | + 30° |
| | $C_{16}H_{32}O_2$ . . . . . . | + 62° |
| | $C_{17}H_{34}O_2$ . . . . . . | + 59,9° |
| | $C_{18}H_{36}O_2$ . . . . . . | + 69,2° |

Bernsteinsäurereihe.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Normale | Bernsteinsäure | $C_4H_6O_4$ . . . | 180° Schmelzpunkt |
| Normale | Brenzweinsäure | $C_5H_8O_4$ . . . | 97° |
| | Adipinsäure | $C_6H_{10}O_4$ . . . | 148° |
| | α-Pimelinsäure | $C_7H_{12}O_4$ . . . | 103° |
| | Korksäure | $C_8H_{14}O_4$ . . . | 140° |
| | Azelaïnsäure | $C_9H_{16}O_4$ . . . | 106° |
| | Sebacinsäure | $C_{10}H_{18}O_4$ . . . | 127° |
| | Brassylsäure | $C_{11}H_{20}O_4$ . . . | 108° |

Ausnahmslos hat in beiden Reihen das Glied mit einer unpaaren Anzahl von C-Atomen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das um ein C-Atom reichere. Bei der Bernsteinsäure fällt mit steigendem Molekulargewicht der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen und steigt bei den Säuren mit paaren Kohlenstoffzahlen, und zwar so, dass die beiden Reihen einem gemeinsamen mittleren Werthe zuzustreben scheinen.

Von sonstigen Regelmässigkeiten sei erwähnt: Bromverbindungen pflegen höher zu schmelzen als gleich gelagerte Chlorverbindungen, und Nitroverbindungen wieder höher als die korrespondirenden Brom- und Chlorverbindungen[1]). In der Pyroweinsäurereihe liegt der Schmelzpunkt um so höher, je mehr die Struktur der Säure von der normalen abweicht, d. h. je mehr Nebenketten aus der normalen sich gebildet haben, ein Resultat, welches sich auch so aussprechen lässt: der Schmelzpunkt steigt bei den Pyroweinsäuren mit der Zahl der Methylgruppen[2]). Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt, doch trifft diese Regel z. B. nicht bei den Amiden der substituirten Benzolsulfonsäure zu[3]),

---

[1]) Petersen, Ber. deutsch. chem. Ges. **7.** 59 (1874).
[2]) Markownikoff, Lieb. Ann. **182.** 340 (1876).
[3]) Beilstein, Handbuch **1.** 60 (1886).

auch nicht bei den Isomeren der Toluolsulfonamide, -anilide und -toluidide. Bei den Amiden von halogensubstituirten Benzolsulfonsäuren steigen die Schmelztemperaturen in der Parareihe um sehr nahe 20°, wenn ein Halogen durch das nächst schwerere ersetzt wird; es schmilzt nämlich die Chlorverbindung bei 143—144°, die Bromverbindung bei 160—166°, die Jodverbindung bei 183°. Auch bei den Chloriden der gleichen Reihe steigt vom Fluor bis zum Jod der Schmelzpunkt an, doch weniger regelmässig [1]). — Wegen einer Reihe weiterer Regelmässigkeiten vgl. die S. 311 citirte Monographie.

Uebrigens darf ein Punkt, der für die oben besprochenen Fragen von hoher Bedeutung ist, nicht übersehen werden, wonach den Schmelzpunkten bisweilen und vielleicht häufiger, als man denkt, eine gewisse Zufälligkeit anhaftet. Viele feste Stoffe haben bekanntlich die Fähigkeit, in mehreren Modifikationen existenzfähig zu sein, die verschiedene physikalische Eigenschaften und speziell auch oft sehr verschiedene Schmelzpunkte besitzen (S. 97). Gerade bei organischen Verbindungen ist dieser Fall häufig und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass die Allotropie (Polymorphie) eine ganz allgemeine Erscheinung ist, d. h. dass jeder feste Stoff in verschiedenen Modifikationen auftreten kann, wenn nur die äusseren Bedingungen des Druckes und der Temperatur entsprechend gewählt werden. Ist diese Vermuthung richtig, so müsste beim Vergleich der Schmelzpunkte die Vorfrage entschieden werden, welche Modifikationen die vergleichbaren sind, und es wäre nicht ausgeschlossen, dass manche Ausnahmen der bisher erkannten Schmelzpunktsregelmässigkeiten nur scheinbare und durch das Auftreten neuer Modifikationen veranlasste sind.

Wenn also auch bei anderen physikalischen Eigenschaften die Erkenntniss der zwischen ihnen und der Konstitution organischer Verbindungen obwaltenden Beziehungen erheblich weiter gediehen ist als beim Schmelzpunkt, so erscheint doch andrerseits keine andere stoffliche Konstante, als gerade diese, in solchem Maasse geeignet, zur Charakterisirung eines chemisch definirten Körpers zu dienen. Die leichte und sichere Bestimmbarkeit des Schmelzpunktes, seine ungemeine Empfindlichkeit gegen fremde Beimischungen, sowie der glückliche Umstand, dass fremde Beimischungen ihn fast immer in demselben Sinne, nämlich erniedrigend (S. 141 und 168) beeinflussen, schliesslich die Grösse seiner Variationen selbst bei nur geringfügigen Aenderungen in der Zusammensetzung der Stoffe weisen ihm in der That unter den physikalischen Konstanten einen ganz hervorragenden Platz zu.

**Innere Reibung.** Nach der kinetischen Gastheorie (S. 208) ist bei Gasen und Dämpfen die innere Reibung der Weglänge der Moleküle direkt und letztere wiederum dem Querschnitte der Moleküle umgekehrt proportional; man kann also durch Messung der inneren Reibung von Gasen zu einem Maasse des von den Molekülen eingenommenen

---

[1]) Lenz, Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 582 (1879).

Raumes gelangen. Thatsächlich fand denn auch Loth. Meyer[1]) wenigstens angenäherte Proportionalität zwischen dem so bestimmten Volumen der Moleküle und den Kopp'schen Werthen, die wir S. 295 ebenfalls als ein Maass des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes erkannt haben. Ein Vergleich der aus der Reibung erhaltenen Werthe mit der Molekularrefraktion wäre von Interesse, weil diese Grösse nach S. 302 ebenfalls ein Maass des Volumens der Moleküle bildet.

Die innere Reibung von Flüssigkeiten ist zwar Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, ohne dass sich jedoch Regelmässigkeiten allgemeinerer Art ergeben hätten[2]). — Bemerkenswerth ist der eigenthümliche Einfluss, den Sauerstoff je nach seiner Bindungsweise wie bei anderen physikalischen Eigenschaften so auch bei der inneren Reibung aufweist[3]).

**Natürliche Drehung der Polarisationsebene.** Während die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Magnetismus (S. 306) optisch aktiv zu werden, eine allgemeine Erscheinung ist, besitzen nur ganz vereinzelt Stoffe bereits von sich aus das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Die natürliche Drehung ist wie die magnetische der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional und variirt mit der Temperatur und der Wellenlänge des angewandten Lichtes. Gemessen wird die Drehung in den Polarisationsapparaten oder Polaristrobometern, die in ihrer einfachsten, von Mitscherlich angegebenen Form aus zwei Nicol'schen Prismen bestehen, welche vor und nach dem Einschalten der zu untersuchenden Substanz auf Dunkelheit eingestellt werden; man liest den Rotationswinkel entweder direkt am Theilkreise des Okulars ab oder kompensirt die Drehung durch keilförmige Quarze, die durch Vorschieben bis zu beliebiger Dicke eingeschaltet werden können (Soleil). Ferner sind zur grösseren Schärfe der Einstellung eine Anzahl Abänderungen vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden, von denen die sogenannten „Halbschattenapparate“ zu wissenschaftlichen wie praktischen Zwecken wohl am meisten Eingang gefunden haben; das Prinzip, welches diesen Apparaten zu Grunde liegt, besteht darin, dass von der polarisirenden Vorrichtung das Gesichtsfeld nicht mit einem Lichtbüschel von gleicher Schwingungsebene, sondern mit zwei Lichtbüscheln erfüllt wird, deren Schwingungsebenen einen gewissen Winkel bilden, und dass man mit dem analysirenden Nicol auf Gleichgewicht der Helligkeit beider Felder einstellt, in welche das Gesichtsfeld dadurch getheilt erscheint[4]).

Die natürliche Zirkularpolarisation ist 1811 von Arago am Quarz

---

[1]) Wied. Ann. **7.** 497 (1879), **13.** 1 (1881), **16.** 394 (1882); vgl. auch Steudel, ibid. **16.** 369 (1882).

[2]) Vgl. darüber Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. I 550 (1891).

[3]) Thorpe u. Rodger, Philosophical Transactions, London 1894 u. 1896; Zeitschr. physik. Chem. **14.** 361 u. **20.** 621.

[4]) Vgl. Näheres darüber Landolt, Optisches Drehungsvermögen org. Substanzen. II. Aufl. Braunschweig 1898.





entdeckt, und später auch an vielen anderen Krystallen beobachtet worden; die Zirkularpolarisation flüssiger oder fester amorpher Stoffe wurde zuerst 1815 von Biot an Zuckerlösungen, in der Folge noch an sehr vielen Substanzen gefunden, die aber sämmtlich Kohlenstoffverbindungen sind. Das Drehungsvermögen krystallisirter Stoffe rührt wahrscheinlich von ihrer molekularen Anordnung (Krystallstruktur) her, während dasjenige der organischen Verbindungen sicherlich eine den Molekülen an sich zukommende und durch ihre Konstitution bedingte Eigenschaft ist; hierfür spricht unter Anderem, dass die aktiven organischen Verbindungen auch im Gaszustande die Polarisationsebene des Lichtes drehen, wie Biot (1819) und eingehender Gernez (1864) am Dampf des Terpentinöls nachwiesen. Wir werden uns demgemäss hier nur mit dem Drehungsvermögen der Kohlenstoffverbindungen zu beschäftigen haben.

Das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen ist zunächst als analytisches Hülfsmittel von grosser praktischer Bedeutung geworden, und zwar lassen sich mittels desselben nicht nur die aktiven Stoffe direkt, wie z. B. Zucker in wässeriger Lösung, bestimmen, sondern unter Umständen, wie Landolt[1]) nachwies, auch inaktive in der Weise, dass man den Einfluss ihrer Gegenwart auf aktive Stoffe polaristrobometrisch ermittelt. Man charakterisirt eine aktive Substanz durch ihr „spezifisches Drehungsvermögen“ $[\alpha]$; bedeutet $\alpha$ den für eine bestimmte Lichtart (z. B. $D$) und bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessenen und in Kreisgraden ausgedrückten Drehungswinkel, $l$ die Länge der durchstrahlten Schicht in Decimetern, $c$ die Anzahl Gramm, welche in 1 ccm der untersuchten Flüssigkeit (Lösung oder reiner Substanz) enthalten sind, so ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = \frac{\alpha}{lc}.$$

Das spezifische Drehungsvermögen von in Lösung untersuchten Stoffen variirt übrigens im allgemeinen mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration, so dass einer Angabe der Drehung auch Auskunft über diese Punkte beizufügen ist. Das Produkt von spezifischem Drehungsvermögen und Molekulargewicht nennt man „molekulares Drehungsvermögen“.

Bei keiner anderen physikalischen Eigenschaft liegen die Beziehungen zur Konstitution so klar zu Tage, wie bei der optischen Drehung. Wie schon S. 285 auseinandergesetzt, sind (wenn wir von den noch wenig bekannten asymmetrischen Stickstoffverbindungen S. 289 absehen) nur solche Verbindungen aktiv, die ein oder mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome“ besitzen, nämlich Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen im Sinne der organischen Strukturchemie von vier unter sich verschiedenen Atomen oder Radikalen befriedigt werden. Allein die Existenz solcher Kohlenstoffatome bedingt

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **21.** 191 (1888).

keineswegs umgekehrt nothwendig optische Aktivität, wie aus den folgenden Fundamentalsätzen über das polaristrobometrische Verhalten der organischen Verbindungen hervorgeht, die sich als unmittelbare Konsequenz der S. 285 entwickelten Anschauungen ergeben.

1. Im amorphen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Zustande sind nur Verbindungen optisch aktiv, welche ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

2. Zu jeder optisch aktiven Substanz gehört ein Zwilling, welcher die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne ablenkt; enthält die Verbindung nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so besitzen die beiden Zwillinge die Drehung + A und — A; befinden sich aber mehrere, z. B. zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, im Molekül, so werden die Drehungen

$$\begin{array}{ll} A + B & -A - B \\ A - B & -A + B \end{array}$$

betragen, wenn wir mit A und B die von jedem einzelnen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erzeugten Drehungen bezeichnen, und zwar sind je zwei der in der gleichen Horizontalreihe verzeichneten Isomere Zwillinge, weil sie gleiche, aber dem Sinne nach entgegengesetzte Drehung besitzen. Enthält die Verbindung $n$ asymmetrische Kohlenstoffatome, so beträgt offenbar die Zahl der optischen Isomere $2^n$, von denen immer je zwei Zwillinge sind;

3. Umgekehrt aber brauchen durchaus nicht alle Verbindungen, in denen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, optisch aktiv zu sein; es kann nämlich

a) das Drehungsvermögen sehr klein sein, so dass es sich einer sicheren Feststellung entzieht; da quantitative Beziehungen zwischen Stärke der Drehung und der Natur der vier verschiedenen Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen, bisher kaum gefunden sind, so lässt sich im gegebenen Falle über den absoluten Betrag der Drehung nichts Sicheres aussagen;

b) innere Kompensation stattfinden; wenn in einem Molekül eine gerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome vorhanden ist, so kann es vorkommen, dass die Wirkungen der einzelnen sich genau neutralisiren und das Molekül als Ganzes inaktiv wird, falls nämlich zwei Kohlenstoffatome paarweise identisch sind. Dies ist der Fall bei der Weinsäure

$$(COOH)(H)(OH)C-C(OH)(H)(COOH),$$

die zwei identische, asymmetrische Kohlenstoffatome enthält; die möglichen Isomeriefälle sind offenbar

| + A + A | — A — A | + A — A |
|---|---|---|
| Rechtsweinsäure | Linksweinsäure | Inaktive Weinsäure, |

+ A — A und — A + A entsprechen offenbar identischen Stoffen, die zu Folge innerer Kompensation optisch inaktiv sind;

c) die betreffende Verbindung ein äquimolekulares Gemenge (racemisches Gemisch) der Rechts- und Linksverbindung

sein. Dies ist z. B. bei der Traubensäure der Fall, welche krystallisirt und in Lösung ein äquimolekulares Gemenge der Rechts- und Linksweinsäure ist.

Zu einem solchen Gemenge gelangt man immer bei der synthetischen Darstellung von Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aus inaktiven Stoffen; dies folgt mit Nothwendigkeit daraus, dass die Synthese einer derartigen Verbindung auf die Substitution des Radikals $d$ anstatt eines $c$ in der Verbindung $Cabc_2$ hinausläuft und dass wegen vollkommener Gleichwerthigkeit der beiden von $c$ eingenommenen Plätze keiner irgendwie bei der Substitution bevorzugt werden kann.

**Zerlegung eines Gemenges optischer Isomere**[1]. Es tritt also an den Experimentator die Aufgabe heran, das äquimolekulare Gemenge der Rechts- und Linksverbindung zu spalten; die synthetische Darstellung eines solchen Gemenges bietet im Vergleich zu den sonstigen Synthesen der organischen Chemie keine besonderen Schwierigkeiten, aber jene Spaltung bedarf eigenartiger Methoden. Das bei Zerlegung von physikalischen Gemischen übliche Verfahren der Trennung, das je nach den Umständen auf Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung oder der Löslichkeit beruht, versagt hier vollständig, weil nach S. 286 die beiden Komponenten gleichen Schmelzpunkt, gleiche Dampfspannung und gleiche Löslichkeit besitzen. Die drei Methoden, die in diesem Falle zur Anwendung gekommen sind, verdankt man sämmtlich Pasteur (1860); sie lassen sich kurz folgendermaassen skizziren:

α) Wenn man auf das Gemenge, dessen Komponenten wir mit $+$ A und $-$ A bezeichnen wollen, eine aktive Verbindung $+$ B einwirken lässt, so wird sich ein Gemenge von B $+$ A und B $-$ A bilden; diese beiden Verbindungen sind nun aber nicht mehr Zwillinge und werden daher im allgemeinen mehr oder weniger grosse Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung und der Löslichkeit aufweisen, so dass sie sich nach den gewöhnlichen Methoden trennen lassen. Setzt man aus jenen beiden so in reinem Zustande erhaltenen Verbindungen $+$ A und $-$ A in Freiheit, so ist die gewünschte Spaltung vollzogen.

So konnte Pasteur aus einer Lösung von mit Cinchonicin neutralisirter Traubensäure (äquimolekulares Gemenge von Rechts- und Linksweinsäure) das linksweinsaure Salz durch Krystallisation vom rechtsweinsauren trennen und aus den Salzen mit Leichtigkeit die freien Säuren gewinnen.

β) Häufig werden die beiden Isomere von Organismen mit verschiedener Leichtigkeit umgewandelt; so beobachtete Pasteur, dass

---

[1] Näheres findet man bei van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, und besonders in dem ausführlichen, S. 321 erwähnten Werke Landolt's.

die Vegetation des Penicilliums in einer verdünnten Lösung von traubensaurem Ammoniak das rechtsdrehende Salz zerstört, während das linksdrehende übrig bleibt. — Da die betreffenden Organismen selber eine asymmetrische Struktur besitzen, so ist diese Methode im Prinzip mit der ersteren identisch.

γ) Bisweilen krystallisiren die Rechts- und Linksverbindungen gesondert in entgegengesetzt hemiëdrischen Krystallen, die durch Auslesen von einander getrennt werden können. Dies beobachtete Pasteur bei der Krystallisation des traubensauren Natriumammoniaksalzes. Häufig aber krystallisiren die beiden Isomere als Verbindung, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist, die in äquimolekularer Lösung als Traubensäure mit einander verbunden ausfallen; dann versagt die Methode natürlich.

Von diesen Methoden ist die erste wohl in allen Fällen anwendbar und auch am häufigsten benützt worden. Die dritte ist deshalb bemerkenswerth, weil sie weder, wie die zweite rein physiologische Methode, die Dazwischenkunft der belebten Natur fordert, noch auch, wie die erste, mit bereits optisch aktiven Verbindungen, also Erzeugnissen der belebten Natur, operirt, sondern eine rein chemische Methode darstellt; ihre Existenz widerlegt deshalb auch die wohl gelegentlich ausgesprochene Meinung, in der Trennung der optischen Isomere einen der belebten Natur eigenthümlichen Akt zu sehen.

Um aus einer optisch aktiven Verbindung den optischen Antipoden herzustellen, kann oft folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Häufig bildet sich bei Erwärmung einer optisch aktiven Verbindung allmählich von selbst das racemische Gemisch, das dann bei geeigneter Zerlegung sowohl die Rechts- wie die Linksverbindung liefert.

**Quantitative Beziehungen.** Die Erkenntniss, dass die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms die optische Aktivität bedingt, lässt die weitere Frage entstehen, welche Beziehungen zwischen der Natur der Radikale einerseits, welche die vier Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sättigen, und zwischen Grösse und Sinn der Drehung andererseits vorhanden sind. Wenn Sicheres hierüber auch zur Zeit noch nicht bekannt ist, so lässt sich doch bereits einiges ganz allgemein über die Art der Beziehungen vorhersagen, die hier zu suchen sind.

Wir wollen mit $e$ den numerisch ausdrückbaren Werth derjenigen Eigenschaft der Radikale bezeichnen, die für die optische Drehung maassgebend ist; dann wird das Drehungsvermögen $[\alpha]$ der Verbindung durch die Werthe $e_1$, $e_2$, $e_3$, $e_4$ bestimmt sein, welche jene Eigenschaft für die vier Radikale des asymmetrischen Kohlenstoffatoms annimmt, und der mathematische Ausdruck, welcher aus diesen Werthen das Drehungsvermögen berechnen lässt, muss offenbar folgenden Bedingungen genügen:

1. er muss gleich Null werden, wenn zwei oder mehrere der vier $e$-Werthe einander gleich werden; denn in diesem Falle wird

eben die Asymmetrie und damit selbstverständlich auch die Drehung zerstört;

2. er muss gleich gross bleiben, aber das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, wenn man zwei $e$-Werthe mit einander vertauscht; denn eine solche Vertauschung bedeutet ja weiter nichts, als dass man das Rechtsisomer in das Linksisomer verwandelt.

Durch einiges Probiren findet man leicht, dass Ausdrücke von der Form

$$(e_1 - e_2)(e_1 - e_3)(e_1 - e_4)(e_2 - e_3)(e_2 - e_4)(e_3 - e_4)$$

oder

$$ln\frac{e_1}{e_2}\,ln\frac{e_1}{e_3}\,ln\frac{e_1}{e_4}\,ln\frac{e_2}{e_3}\,ln\frac{e_2}{e_4}\,ln\frac{e_3}{e_4}$$

den obigen Bedingungen genügen; natürlich liessen sich solche Ausdrücke noch in grosser Zahl erfinden, doch dürften die beiden obigen die einfachsten sein. Uebrigens sind sie im Grunde identisch, denn man brauchte bei der Benützung des zweiten Ausdruckes ja nur log. $e$ als die für das Drehungsvermögen maassgebende Eigenschaft anzusehen, um zum ersten zu gelangen. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass es eine Eigenschaft der Atome oder Radikale giebt, die für das molekulare Drehungsvermögen nach folgendem Gesetze

$$M[\alpha] = (e_1 - e_2)(e_1 - e_3)(e_1 - e_4)(e_2 - e_3)(e_2 - e_4)(e_3 - e_4)$$

bestimmend ist. Freilich lässt sich a priori nicht die Frage entscheiden, ob die Werthe von $e$ ausser von der Natur des betreffenden Radikals nicht auch von der Natur der drei anderen Radikale abhängen, die das asymmetrische Kohlenstoffatom konstituiren, d. h. ob nicht eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet; im letzteren Falle würde das Problem sich kompliziren, insofern als dann in den $e$-Werthen jener (übrigens vermuthlich nicht allzu bedeutenden) Beeinflussung numerisch Rechnung getragen werden müsste.

Von Guye[1]), dem wir obige Betrachtungen verdanken, ist vermuthet worden, dass für die Grösse des Drehungsvermögens das Produkt aus Masse des Radikals und seinem Abstande vom Mittelpunkte des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, oder, da man letzteren annähernd konstant setzen könne, einfach die Masse des Radikals maassgebend sei. Es würde also die molekulare Drehung

$$M[\alpha] = (m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)$$

sein, worin die $m$-Werthe entweder den Gewichten der vier Radikale direkt proportional sind oder wenigstens um so grösser werden, je grösser man die Gewichte macht; doch hat die Erfahrung diese Hypothese nicht bestätigt.

---

[1]) Compt. rend. **110.** 744 (1890); ausführlich Thèse Paris (1891); vgl. ferner das S. 321 citirte Werk von Landolt.

**Absorption des Lichtes.** Fällt monochromatisches Licht, d. h. Licht von einer bestimmten Wellenlänge, senkrecht auf eine absorbirende Schicht von der Dicke $d$, so wird ein Theil des Lichtes zur Erwärmung der durchstrahlten Substanz verwendet und geht so durch Absorption verloren. Das Grundgesetz der Absorption lautet, dass die Intensität des austretenden Lichtes $J'$ derjenigen des eintretenden $J$ proportional ist, und dass, wenn $\gamma$ einen der absorbirenden Substanz eigenthümlichen Zahlenfaktor bedeutet, die Beziehung besteht

$$J' = J(1 - \gamma)^d;$$

der Absorptionskoefficient $\gamma$ variirt mit der Wellenlänge des Lichtes; um diese Variation zu erkennen, bestrahlt man die absorbirende Substanz am besten mit weissem Lichte und zerlegt das austretende Licht mit Hülfe eines Spektralapparates (vgl. auch S. 193).

Wegen der Konstruktion der Spektralapparate muss auf die Handbücher der Physik verwiesen werden [1]); es sei nur erwähnt, dass die für den Laboratoriumsgebrauch konstruirten Apparate auf der dispergirenden Kraft durchsichtiger Stoffe, speziell des Glases, beruhen und demgemäss Refraktionsspektra liefern, dass man aber neuerdings bei wissenschaftlichen Untersuchungen sehr häufig die Spektra durch Diffraktion der Gitter erzeugt, welche Methode wegen der Regelmässigkeit und Stärke der Dispersion und weil sie von den störenden Absorptionserscheinungen des Glases befreit werden kann (Reflexionsgitter), besonders bei Untersuchung des infrarothen und des ultravioletten Theiles des Spektrums ausserordentliche Vortheile bietet und häufig die allein anwendbare ist. Zur Untersuchung der ultravioletten Strahlen bedient man sich der Photographie; man kann aber auch durch Fluorescenz die ultravioletten Strahlen in sichtbare verwandeln. Zur Untersuchung des infrarothen Theiles des Spektrums hat man vornehmlich die von den infrarothen Strahlen ausgeübten Wärmewirkungen (Thermosäule, Bolometer, Radiometer) verwendet.

Man unterscheidet folgende Arten der Absorption:

1. sie nimmt stetig mit der Wellenlänge des Lichtes zu oder ab — einseitige Absorption. Meistens findet eine Zunahme der Absorption mit abnehmender Wellenlänge statt, d. h. das violette Ende des Spektrums wird stärker absorbirt als das rothe;

2. sie zeigt im Spektrum ein Minimum und eine stetige Zunahme nach beiden Seiten — zweiseitige Absorption;

3. sie weist abgeflachte Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionsbanden durchzogen;

4. sie weist scharfe Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionslinien durchzogen.

Letztere Art der Absorption, die bei weitem am meisten charakteristisch ist, findet man besonders bei glühenden Gasen.

---

[1]) Vgl. auch die Monographien über Spektralanalyse von Kayser (Berlin 1883) und H. W. Vogel (Berlin 1886); ferner die S. 194 erwähnte Litteratur.

Da die Absorptionsfähigkeit der Stoffe in so ausserordentlichem Maasse und so ungemein mannigfaltig mit ihrer Natur variirt, wie kaum eine andere Eigenschaft, so scheint sie neben der Lichtemission in erster Linie dazu berufen zu sein, uns über den molekularen Bau der Stoffe Aufschluss zu liefern. Allein die bisher auf diesem Gebiete erzielten Erfolge entsprechen keineswegs diesen Erwartungen. Wir kennen unzählige Beispiele dafür, dass mit einer nur relativ geringen Aenderung der Molekularstruktur eine durchgreifende Aenderung der Absorptionsfähigkeit verbunden ist; allein von den Gesetzen, zufolge denen dies geschieht, kennen wir nicht einmal die allgemeinen Züge. Lösen wir z. B. durch Temperaturerhöhung den lockeren Zusammenhalt der Moleküle $N_2O_4$ — Stickstoffdioxyd — und lassen sie in die einfacheren Moleküle $NO_2$ zerfallen, so erhalten wir bei nur äusserst geringfügiger Aenderung des chemischen Verhaltens aus einem schwach gelb ein dunkel rothbraun gefärbtes Gas, welches in den Gang eines Lichtstrahles eingeschaltet das Spektrum mit einer Unzahl Absorptionslinien durchzieht. Selbst bei ungeänderter Molekulargrösse kann die Absorption stark variiren; löst man Jod in Schwefelkohlenstoff und in Aether auf, so erhält man im ersten Falle violett, im zweiten rothbraun gefärbte Lösungen, welche jedoch beide das Jod den Siedepunktsbestimmungen zufolge in der Molekulargrösse $J_2$ enthalten. Freilich ist nicht ausgeschlossen, dass die verschiedene Farbe durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, nämlich durch Bildung von Molekülen, bestehend aus $J_2 + n$ Molekülen des Lösungsmittels, verursacht ist. Derartige Fälle, dass die Absorption gelöster Stoffe mit der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark variirt, sind übrigens nichts Seltenes; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist.

Am eingehendsten ist bisher die Absorption in Lösung befindlicher organischer Verbindungen untersucht worden, wobei sich einzelne bemerkenswerthe Regelmässigkeiten ergaben, was den Einfluss von Substitutionen auf die Lage der Absorptionsstreifen anlangt [1]). Hiernach bewirkt Einführung von Hydroxyl, Methyl, Oxymethyl, Karboxyl, Phenyl und den Halogenen eine Verschiebung nach Roth, Einführung der Nitro- oder Amidogruppe, sowie Wasserstoffaddition eine solche nach Violett, doch scheinen diese Regeln nicht ausnahmslos zu gelten; aus Gründen, die wir im folgenden Abschnitt kennen lernen werden, nennt man die erstgenannten Gruppen „bathochrom", die letzteren „hypsochrom". Die Verschiebungen sind bei chemisch verwandten Gruppen im allgemeinen um so stärker, je grösser das Molekulargewicht des eingeführten Radikals ist,

---

[1]) G. Krüss u. Oeconomides, Ber. deutsch. chem. Ges. **16.** 205 (1883); Krüss, ibid. **18.** 1426 (1885); Zeitschr. physik. Chem. **2.** 312 (1888); E. Koch, Wied. Ann. **32.** 167 (1887); E. Vogel, ibid. **43.** 449 (1891); M. Schütze, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 109 (1892); G. Grebe, ibid. **10.** 674 (1892).

also bei Jod grösser als bei Brom, bei Phenyl grösser als bei Methyl. Als brauchbares Lösungsmittel erwies sich konzentrirte Schwefelsäure, das die schärfsten Farbreaktionen giebt.

**Theorie der Farbstoffe.** Da die Farbe einer Substanz bekanntlich von ihrer auswählenden Absorption herrührt, so geben, wie von M. Schütze[1]) gezeigt wurde, die für die Lichtabsorption aufgefundenen Regelmässigkeiten zu einigen interessanten Bemerkungen über die organischen Farbstoffe Anlass. Die Mischung aller Farben des Sonnenspektrums erscheint aus dem Grunde weiss, weil zu jeder einzelnen derselben eine gleich starke komplementäre existirt, die mit einander gemischt in unserem Auge die Weissempfindung erzeugen. Wird daher aus dem Spektrum eine Farbe durch Absorption ausgelöscht, so erscheint die durchstrahlte Schicht in ihrer Komplementärfarbe. Folgende sind die komplementären Farbenpaare:

| | |
|---|---|
| Violett | Grüngelb |
| Indigo | Gelb |
| Cyanblau | Orange |
| Blaugrün | Roth |
| Grün | Purpurn. |

Sehr viele farblose Substanzen besitzen Absorptionsbanden im Ultraviolett; durch Einführung bathochromer Gruppen werden sie sich nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums verschieben und es wird zunächst durch Eintritt einer Bande in das sichtbare Spektrum Violett ausgelöscht werden, wodurch die Substanz eine grüngelbe Färbung erhält. Beim weiteren Vorrücken der Bande nach Roth zu wird sich die Farbe successive in Gelb, Orange, Roth, Purpurn und hierauf, wenn die Absorptionsbande von Grün nach Grüngelb rückt, in Violett ändern; weitere Verschiebung im gleichen Sinne lässt die Farben Indigo, Cyanblau, Blaugrün, Grün entstehen, und wenn die Bande in das infrarothe Spektrum rückt, würde der Körper wieder farblos werden. Diese einfachste Reihenfolge wird man jedoch aus dem Grunde nur selten beobachten, weil gewöhnlich neue Banden, noch ehe die erste das Spektrum durchwandert hat, aus dem Ultraviolett hineinrücken, wodurch natürlich gewisse Komplikationen entstehen.

Einführung „hypsochromer“ Gruppen wirkt in entgegengesetztem Sinne, wie die der „bathochromen“; erstere erzeugen somit eine Erhöhung, letztere eine Vertiefung des Farbentons, was den Anlass zu jenen Benennungen gab. Da die hypsochromen Gruppen immerhin zu den Ausnahmefällen gehören, so kann man den Satz aufstellen, dass die einfachsten Farbstoffe grünlichgelb bis gelb sind, und dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Farbe in Orange, Roth, Violett, Blau, Grün übergeht. Diese Regel ist in der That schon rein empirisch von Nietzki (1879) aufgefunden

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **9.** 109 (1892).

worden; sie gilt nicht ganz allgemein, weil in Folge zweierlei Umstände Störungen eintreten können, indem nämlich entweder die eingeführten Gruppen, die das Molekulargewicht der Substanz vergrössern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken, oder aber, indem durch die Existenz mehrerer Banden im Gebiet des sichtbaren Spektrums Komplikationen entstehen können.

Von Interesse ist die Bemerkung Schütze's, dass auch bei analogen Elementen Erhöhung des Atomgewichts eine Vertiefung der Farbe zur Folge hat, wofür die Reihe des farblosen Fluors, des grüngelben Chlors, des röthlichen Bromdampfes und des violetten Joddampfes eine hübsche Illustration bildet.

Die Erfahrung lehrt ferner, dass die Farbe vieler organischer Farbstoffe durch die Gegenwart gewisser Gruppen im Molekül, z. B. die der Azoderivate durch die Gegenwart der Azogruppe, bedingt wird; es liegt also die Vermuthung nahe, dass jene Gruppen gleichsam die Träger der Lichtabsorption im Molekül sind, und dass die Aenderung der Farbe in Folge von Substitutionen durch eine Beeinflussung erzeugt wird, welche die substituirten Gruppen auf die farberzeugende ausüben. O. N. Witt[1]), der diese Anschauung zuerst entwickelte, bezeichnet die farberzeugenden Gruppen als „Chromophore"; da diese Beeinflussung jedenfalls um so stärker sein wird, je näher die eingeführte Gruppe dem Chromophor räumlich gelagert ist, so eröffnet diese Theorie interessante Perspektiven auf eine Abschätzung der gegenseitigen Entfernung der Gruppen im Molekül mittels spektroskopischer Untersuchung. Thatsächlich konnte Schütze in seiner mehrfach erwähnten Arbeit durch spektroskopische Untersuchung einer Anzahl Azofarbstoffe nachweisen, dass die durch die Strukturformeln gegebene Entfernung der Atome, wenigstens im Grossen und Ganzen, ihren auf dem angedeuteten Wege geschätzten Abständen entsprechen.

Interessante Nutzanwendungen der vorstehenden Theorie findet man bei Wallach (Gött. Nachr. 1896, Heft 4), der die Kombinationen

$$C{=}CH.CO \quad \text{und} \quad C{=}CHCOCH{=}C$$

als Chromophore erkannte.

**Fluorescenz.** Nach den Untersuchungen von C. Liebermann[2]) und von R. Meyer[3]) ist auch die ziemlich singuläre Eigenschaft deutlicher Fluorescenz an die Existenz gewisser Atomgruppen im Molekül, der Fluorophore, geknüpft; solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyklische Ringe, wie der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, ferner die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe. Ebenso, wie bei der Farbe (s. o.), ist die Natur der benachbarten Atomgruppirung von maassgebendem Einfluss auf die Wirkung des Fluorophors.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9.** 522 (1876).
[2]) Ibid. **13.** 913 (1880).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **24.** 468 (1897).

**Krystallform.** Die Beziehungen zwischen Krystallform und molekularem Bau sind noch wenig erforscht, und es beschränkt sich der bisherige Befund auf einzelne Regelmässigkeiten, die von Groth[1]) für die Aenderung ermittelt worden sind, welche durch Substitution gewisser Radikale bei den Axenverhältnissen erzeugt werden. In der Mineralogie bezeichnet man diese Erscheinung als „Morphotropie“.

Dass die optische Isomerie sich in festem Zustande durch eine rechts- und linkshemiëdrische (bezw. tetartoëdrische) Krystallform zeigt, wurde bereits erwähnt (S. 82 und 325); dieselbe ist zweifellos, wie das optische Drehungsvermögen, eine Folge des asymmetrischen Baues der Moleküle. Allein es kann eine derartige Flächenbildung auch auftreten, wenn der Bau des Moleküls keine Asymmetrie bietet; in solchen Fällen wird sie höchst wahrscheinlich durch eine asymmetrische Anordnung der Moleküle im Krystall erzeugt. Die Hemiëdrie kann also, genau wie das Drehungsvermögen krystallisirter Stoffe (S. 322), zweierlei ganz verschiedene Ursachen haben, von denen die eine (mehr chemische) durch die Anordnung der Atome im Molekül, die zweite (mehr physikalische) durch die Anordnung der Moleküle im Krystall bedingt wird. Beide Ursachen geben Anlass zu einer räumlichen Isomerie; durch Uebergang in den flüssigen oder gasförmigen Zustand wird die Isomerie im letzteren Fall zerstört, nicht aber im ersteren.

Eine interessante Statistik, die einen von Buys-Ballot 1846 aufgestellten Satz illustrirt, wonach chemisch einfach zusammengesetzte Stoffe mit Vorliebe regulär oder hexagonal, d. h. in einfachen Formen, krystallisiren, giebt Retgers (Zeitschr. physik. Chem. **14.** 1, 1894):

Von 40 einatomigen Substanzen (Elementen) sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 50 % |
| quadratisch | 5 „ |
| hexagonal | 35 „ |
| rhombisch | 5 „ |
| monoklin | 5 „ |
| triklin | 0 „ |

Also: regulär und hexagonal 85 %, alle übrigen Systeme 15 %.

Von 67 zweiatomigen Substanzen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 68,5 % |
| quadratisch | 4,5 „ |
| hexagonal | 19,5 „ |
| rhombisch | 3,0 „ |
| monoklin | 4,5 „ |
| triklin | 0,0 „ |

Also: regulär und hexagonal 88 %, alle übrigen Systeme 12 %.

Von 63 dreiatomigen Substanzen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 42,0 % |
| quadratisch | 19,0 „ |
| hexagonal | 11,0 „ |
| rhombisch | 23,5 „ |
| monoklin | 3,0 „ |
| triklin | 1,5 „ |

Also: regulär und hexagonal 53 %, alle übrigen Systeme 47 %.

Von 20 vieratomigen Verbindungen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 5 % |
| quadratisch | 5 „ |
| hexagonal | 35 „ |
| rhombisch | 50 „ |
| monoklin | 5 „ |
| triklin | 0 „ |

Also: regulär und hexagonal 40 %, alle übrigen Systeme 60 %.

---

[1]) Pogg. Ann. **141.** 31 (1876); vgl. auch Hintze, Zeitschr. Kryst. **12.** 165 (1887), Retgers, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 193 (1890).

Von 50 fünfatomigen Substanzen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 12 % |
| quadratisch | 6 " |
| hexagonal | 38 " |
| rhombisch | 36 " |
| monoklin | 6 " |
| triklin | 2 " |

Also: regulär und hexagonal 50 %, alle übrigen Systeme 50 %.

Von 673 mehratomigen, anorganischen Verbindungen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 5,8 % |
| quadratisch | 7,0 " |
| hexagonal | 14,6 " |
| rhombisch | 27,3 " |
| monoklin | 37,3 " |
| triklin | 8,0 " |

Also: regulär und hexagonal 20,4 %, alle übrigen Systeme 79,6 %.

Von 585 organischen Substanzen sind:

| | |
|---|---|
| regulär | 2,5 % |
| quadratisch | 5,0 " |
| hexagonal | 4,0 " |
| rhombisch | 33,0 " |
| monoklin | 47,5 " |
| triklin | 7,0 " |

Also: regulär und hexagonal 6,5 %, alle übrigen Systeme 93,5 %.

**Ionenbeweglichkeit.** Von Ostwald, Walden und besonders von Bredig[1]) sind die aus den Grenzwerthen der molekularen elektrischen Leitfähigkeiten abgeleiteten Wanderungsgeschwindigkeiten (vgl. Kap. VII) einer sehr grossen Zahl von Anionen und Kationen auf den Zusammenhang mit ihrer chemischen Natur untersucht worden. Die erkannten Beziehungen sind in der Hauptsache folgende:

Die Beweglichkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion ihres Atomgewichts und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben, jedoch nur schwach bei Atomgewichten über 35.

Zusammengesetzte Ionen wandern gleich schnell, wenn sie isomer und in Bezug auf die dissociirende Gruppe von gleichem Substitutionsgrade sind: demnach wandern gleich schnell

die Anionen der o-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.COOH$ (29,9) und α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.COOH$ (29,8), Buttersäure $CH_3CH_2CH_2COOH$ (30,7) und Isobuttersäure $(CH_3)_2CHCOOH$ (30,9);

die Kationen des Propylamins $CH_3CH_2CH_2NH_3OH$ (40,1) und Isopropylamins $(CH_3)_2CHNH_3OH$ (40,0);

dagegen wegen mangelnder Gleichheit des Substitutionsgrades ungleich:

die Kationen des Propylamins $C_3H_7NH_3OH$ (40,1) und Trimethylamins $(CH_3)_3NHOH$ (47,0).

Je höher der Substitutionsgrad isomerer Ionen, um so schneller wandern dieselben.

Die Substitution der gleichen Gruppe in verschiedene Ionen ändert deren Wanderungsgeschwindigkeit im gleichen Sinne; die Beweglichkeit nimmt im allgemeinen mit wachsender Atomzahl ab, und zwar um so weniger, je grösser die Atomzahl bereits ist, so dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Komplizirtheit der Ionen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 242 (1894).

asymptotisch einem Minimalwerth von etwa 20 zustrebt (die schnellsten Ionen sind $\overset{+}{H} = 325$ und $\overset{-}{OH} = 167$). In Folge zahlreicher, nur zum Theil erkannter, konstitutiver Einflüsse konnten zahlenmässige Beziehungen nicht festgestellt werden.

**Systematik der physikalischen Eigenschaften.** Am Schlusse dieses Kapitels, dessen Raum leider nur eine knappe Uebersicht über ein weites und mit Vorliebe behandeltes Gebiet der Forschung zu geben gestattete, mögen einige zusammenfassende Bemerkungen über seinen theilweise sehr heterogenen Inhalt ihre Stelle finden.

Eine grosse Anzahl physikalischer Eigenschaften erwies sich mehr oder weniger ausgesprochen additiv, d. h. der Werth der betreffenden Eigenschaft liess sich so berechnen, als ob die Verbindung ein Gemisch ihrer Elemente bildete, ohne dass die Eigenschaften der letzteren eine Veränderung erfahren hätten: wir konnten also die Eigenschaft der Verbindung aus ihren Komponenten in genau der gleichen Weise berechnen, wie es bei vielen Eigenschaften physikalischer Gemische (S. 100 und 104) der Fall war. Deutlicher ausgeprägt, als überall anders, zeigt sich ein derartiges Verhalten, wie bereits in einem früheren Kapitel (S. 176) besprochen wurde, bei den spezifischen Wärmen der festen Salze; aber auch viele Eigenschaften organischer Verbindungen, wie Volumen, Refraktion, Magnetismus, Verbrennungswärme u. s. w., sind mehr oder weniger deutlich additiv. Eine Anzahl dieser Eigenschaften hatte das gemeinsam, dass ihre Zahlenwerthe das Maass für das von den Molekülen selber eingenommene Volumen lieferten; es liess sich so auf ganz verschiedenen Wegen der Satz ableiten, dass jene Grösse sich oft nahe als die Summe der von den Atomen thatsächlich erfüllten Volumina berechnen lässt.

In einzelnen Fällen stimmen die Zahlenwerthe, die man für die Eigenschaft des Elementes aus den Verbindungen abgeleitet hat, überein mit denen, die das Element im freien Zustande thatsächlich aufweist; dies trifft zu z. B. für die spezifische Wärme der festen Elemente, für das Atomvolumen und die Atomrefraktion des Chlors, nicht aber für die Atomrefraktion des Sauerstoffs. Aehnlich sahen wir bei den isomorphen Gemischen (S. 121), dass in einzelnen Fällen das spezifische Volumen eines Salzes im Mischkrystalle ebenso gross ist wie im freien Zustande, in anderen nicht.

Allein ebenso wenig wie die Eigenschaften physikalischer Gemische streng additiv sind, ebenso wenig sind es die der Verbindungen; ja, die Abweichungen vom einfach additiven Verhalten sind in der Regel hier viel ausgesprochener, als dort. Dies kann nicht Wunder nehmen, denn die gegenseitige Beeinflussung der Eigenschaften wird doch viel geringer sein bei der blossen Vermengung der Moleküle, welcher Vorgang ja ein physikalisches Gemisch entstehen lässt, als wenn die Atome sich zu einer chemischen Verbindung verketten.

Die Art der Beeinflussung der Atome in der Verbindung wird zunächst abhängen von der Art ihrer Verkettung, d. h. von der Konstitution und Konfiguration der Verbindung. Eigenschaften, bei denen eine derartige Beeinflussung deutlich erkennbar ist (sehr genaue Messungen werden sie wohl überall hervortreten lassen), nennt man nach dem Vorgange von Ostwald[1], der sich um die Systematik der physikalischen Eigenschaften ein hohes Verdienst erworben hat, „konstitutive". Ein Beispiel einer hervorragend stark konstitutiven Eigenschaft ist die Lichtabsorption, ferner die optische Aktivität, der Schmelzpunkt u. s. w. Die Erkenntniss übrigens, wie im gegebenen Falle sich der Einfluss der Konstitution äussert, ist bei den verschiedenen Eigenschaften sehr verschieden weit, und zwar meistens nur bis zum geringen Grade gediehen.

Es erscheint mir übrigens noch nicht als ganz sicher ausgemacht, dass allein der Einfluss der Konstitution es ist, welchem die Abweichungen vom einfach additiven Verhalten zuzuschreiben sind; es wäre sehr wohl möglich, dass auch die Moleküle als Ganzes sich gegenseitig in ihrem Verhalten beeinflussen, wofür mancherlei Erfahrungen bei den physikalischen Gemischen sprechen. Es wirken eben ausser den Kräften von Atom zu Atom noch solche von Molekül zu Molekül; durch Untersuchung der Substanzen im Gaszustande kann man freilich die letzteren wohl völlig eliminiren.

Eine dritte Gattung von Eigenschaften hängt weder von der Natur der Atome im Molekül noch von der Art ihrer Verkettung, sondern nur vom Gesammtgewichte des Moleküls ab; derartige von Ostwald als „kolligative" bezeichnete Eigenschaften haben wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmung (S. 243) kennen gelernt, indem auf ihnen die Methoden zur Ermittelung des relativen Gewichtes der Moleküle beruhen[2].

## VI. Kapitel.

# Dissociation der Gase.

**Abnorme Dampfdichten.** Nachdem wir in einem früheren Kapitel (S. 243) die Methoden kennen gelernt haben, welche die Bestimmung des Molekulargewichts von gasförmigen und gelösten Stoffen ermöglichen, mögen in diesem und den beiden folgenden Kapiteln einige Schlussfolgerungen besprochen werden, zu denen die nach obigen Methoden erhaltenen experimentellen Resultate nöthigen, und welche dem-

[1]) Ostwald, All. Chem. 2. Aufl. I 1121 (1891).

[2]) Additive Eigenschaften geben gar keinen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichts, weil sie (wie z. B. die spezifische Wärme fester Salze) von einer Aenderung der Molekulargrösse nicht beeinflusst werden (vgl. auch S. 177); konstitutive Eigenschaften können jedoch zuweilen als accessorisches Element bei jener Bestimmung dienen.

gemäss den Molekularzustand gasförmiger und gelöster Stoffe betreffen.

In einigen, allerdings nicht sehr zahlreichen Fällen stiess man frühzeitig auf Dampfdichten, die zu einem Werthe des Molekulargewichts führten, welcher mit der nach allen Analogien wahrscheinlichen chemischen Formel in grellem Widerspruch stand. Der Dampf des Salmiaks besitzt eine fast um die Hälfte kleinere Dichte, als sich aus der Formel $NH_4Cl$ berechnet, derjenige des Ammoniumkarbaminats gar nur den dritten Theil der Dichte, die er der Formel $NH_2COONH_4$ gemäss haben müsste; Essigsäuredampf hingegen ist bei niederen Temperaturen sehr erheblich dichter, als es der Formel $CH_3COOH$ entspricht u. s. w.

Der Gedanke lag nahe, dass Avogadro's Regel trotz dieses unerwarteten Verhaltens auch hier anwendbar wäre, und dass die abnormen Dampfdichten in einem abnormen Molekularzustand ihre Erklärung fänden; so sprachen denn auch fast gleichzeitig Cannizzaro (1857), Kopp (1858) und Kékulé (1858) die Vermuthung aus, dass die zu kleinen Dampfdichten auf einen mehr oder weniger vollständigen Zerfall zurückzuführen seien, und im Sinne dieser Anschauung konnte Kopp in der That in vielen Fällen nachweisen, dass die Verringerung der Dampfdichte nach Maassgabe der durch den Zerfall bedingten Vermehrung der Molekülzahl erfolgt. Salmiak besitzt nur wenig mehr als die Hälfte, weil er fast vollständig in $NH_3 + HCl$, Ammoniumkarbaminat nur ein Drittel der Dampfdichte, weil es in $2NH_3 + CO_2$ gespalten ist u. s. w. Im Sinne der gleichen Anschauung muss man ferner schliessen, dass Essigsäuredampf sich theilweise polymerisirt, dass also neben den einfachen Molekülen komplizirtere Moleküle in grösserer Menge vorhanden sind.

Die Entscheidung dieser Frage, deren Wichtigkeit der wissenschaftlichen Welt vollkommen einleuchtete, wurde alsbald mit den verschiedensten Hülfsmitteln angestrebt und in Kürze war ein reichhaltiges experimentelles Material beisammen, welches überzeugend und unwiderleglich zu Gunsten der Anwendbarkeit der Regel von Avogadro auch auf die abnormen Dampfdichten sprach. Insbesondere wurde der Nachweis geführt, dass man nicht nur in den betreffenden Gasen die Gegenwart der Zersetzungsprodukte an ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nachweisen, sondern dieselbe durch freie Diffusion auch wenigstens zum Theil von einander trennen konnte.

**Dissociation.** Den mehr oder weniger vollständigen Zerfall eines Moleküls in einfachere Bestandtheile oder Dissociationsprodukte wollen wir mit St. Claire Deville[1]), welcher sich um die Erforschung dieser für die Auffassung der chemischen Vorgänge fundamentalen Er-

---

[1]) Sur la dissociation ou la décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur. Compt. rend. **45.** 857 (1857). Die von Fr. Mohr vorgeschlagene Bezeichnung „Thermolyse" ist nicht in Gebrauch gekommen.

ird $\Delta = \frac{\delta}{n}$, so wird der Dissociationsgrad $\alpha = 1$, wir haben voll-
ändige Dissociation; wird $\Delta = \delta$, so wird $\alpha = 0$, d. h. es findet keine
issociation statt.

Erfahrungsgemäss ändert sich der Dissociationsgrad mit Tem-
ratur und Druck, und zwar wächst er in Folge von Temperaturerhöhung
id sinkt in Folge von Druckerhöhung; es spricht sich dies darin aus,
ss Sinken der Temperatur und Steigerung des Druckes die Dampf-
chte $\Delta$ dem Werthe von $\delta$ näher bringt.

**Physikalisches Verhalten dissociirter Gase. Effusion.** Lässt
an ein im Dissociationszustande befindliches Gasgemisch aus enger
effnung in das Vakuum oder in einen mit einer indifferenten Luftart
füllten Raum effundiren, so wird, da die Effusionsgeschwindigkeit
r Gase mit zunehmender Dichte, also auch mit zunehmendem Mole-
ilargewicht abnimmt, eine theilweise Trennung der Dissociations-
odukte eintreten, indem das Effusat einen Ueberschuss an Molekülen
n geringerem, der Rückstand einen solchen an Molekülen von grösserem
ewichte enthalten wird.

Hierauf basirte die von Pebal[1]) angegebene Versuchsanordnung,
irch welche der Nachweis geführt wurde, dass Salmiakdampf seiner
ringen Dampfdichte entsprechend grossentheils in Ammoniak und
ilzsäuregas dissociirt sei, und welche in folgender, von Skraup[2])
reinfachter Form bequem zur Demonstration in der Vorlesung dienen
inn. In einem Verbrennungsrohr von 10—12 mm lichter Weite presst
an nahe neben der Mitte Asbest zu einem Stöpsel von etwa 5 mm
icke zusammen. Darauf legt man in die Mitte des Rohres ein Stück
ilmiak und nunmehr in jede der beiden Hälften ein schwach an-
feuchtetes Lakmuspapier; vom Asbeststöpsel aus gesehen liegt hinter
m Salmiak ein blaues und auf der anderen Seite des Stöpsels ein
thes. Erhitzt man den Salmiakklumpen mit einem Bunsenbrenner,
tritt alsbald die Farbenänderung an den inneren Enden der beiden
ipiere ein, zum Beweis, dass das Effusat alkalisch, der Rückstand
uer reagirt. Nach einiger Zeit wird sie wieder rückgängig, weshalb
an den Versuch rechtzeitig abbrechen soll.

**Farbe.** Die physikalischen Eigenschaften eines Gemisches zweier
ase liegen zwischen denen der einzelnen Komponenten, während die-
nigen einer Verbindung zweier Gase nach vielen Seiten hin, z. B. was
e Lichtabsorption anlangt, eine tiefgehende Veränderung erfahren.
issociation muss also die physikalischen Eigenschaften des Gases
nen der Komponenten nähern, und man kann daher häufig aus der
enderung der physikalischen Eigenschaften eines Gases auf Dissociation
hliessen. So sah Deville den farblosen Dampf des Phosphorpenta-

[1]) Lieb. Ann. **123.** 199 (1862).
[2]) Exner's Repert. d. Phys. **21.** 501 (1884).

chlorids bei hoher Temperatur deutlich grün werden, was sich durch eine Dissociation im Sinne der Gleichung

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$

erklärte und mit den Bestimmungen der Dampfdichte im Einklang war. Ein bequem auszuführender Versuch besteht in der Erhitzung eines mit Stickstoffdioxydgas gefüllten Kolbens, der in Folge Abkühlung in einer Kältemischung fast farblos wird und durch schwaches Erhitzen mit einem tief braunrothen Dampf erfüllt erscheint, um sich bei wiederholter Abkühlung wieder zu entfärben; hier konnte sogar Salet[1] quantitativ nachweisen, dass die Färbung mit der Aenderung der Dampfdichte parallel geht und ihre vollständige Erklärung in der Annahme findet, dass Stickstoffdioxyd ein Gemisch der schwach gelblichen Verbindung $N_2O_4$ und des braunrothen Gases $NO_2$ bilde, und dass letztere Molekülgattung bei Temperatursteigerung auf Kosten der ersteren wachse.

**Spezifische Wärme.** Die spezifische Wärme eines im Dissociationszustande befindlichen Gases ist abnorm gross; es rührt dies daher, dass die zugeführte Wärme nicht nur zur Temperatursteigerung, sondern auch zur Vergrösserung der unter beträchtlicher Wärmeabsorption verlaufenden Dissociation verbraucht wird. Man verdankt Berthelot und Ogier derartige Messungen, und zwar wurden dieselben an dem Stickstoffdioxyd[2]) und Essigsäuredampf[3]) ausgeführt. Die Molekularwärme von Stickstoffdioxyd (bezogen auf $NO_2 = 46$ g und konstanten Druck) beträgt bei 0° etwa 95,1, bei 100° nur mehr 39,1 und ist bei 157° auf 7,1 gesunken, bei welcher Temperatur die Dissociation fast vollständig ist und woselbst wir demgemäss einen Werth der Molekularwärme antreffen, wie er nach den S. 49 mitgetheilten Zahlen schätzungsweise zu erwarten war. Aehnlich charakteristisch verhält sich gasförmige Essigsäure, woselbst die genannten Forscher bei den darüberstehenden Temperaturen folgende Molekularwärmen $C_p$ fanden:

| $t$ = 129 | 160 | 200 | 240 | 280° |
|---|---|---|---|---|
| $C_p$ = 90,1 | 76,2 | 57,0 | 38,2 | 28,5 g-cal. |

Da der Dissociationsgrad nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Druck variirt, so ist zu erwarten, dass die spezifische Wärme eines im Dissociationszustande befindlichen Gases im Gegensatz zu der gar nicht oder vollständig dissociirter Gase auch mit dem Drucke sich erheblich ändern wird.

**Wärmeleitung.** Eine nicht uninteressante Anwendung erlaubt die kinetische Theorie auf die Wärmeleitung von im Dissociationszustande befindlichen Gasen zu machen. Wie wir früher (S. 208 und 209) gesehen haben, wird bei idealen Gasen die Wärme im Sinne des Tem-

[1]) Compt. rend. **67.** 488 (1868).
[2]) Compt. rend. **94.** 916; Bull. Soc. chim. **37.** 434 (1882).
[3]) Bull. Soc. chim. **38.** 60 (1882).

peraturgefälles in Folge des Ausgleiches der mittleren kinetischen Energie der Moleküle transportirt; bei im Dissociationszustande befindlichen Gasen tritt jedoch noch ein neues Moment auf. Bei höherer Temperatur ist nämlich die Dissociation weiter fortgeschritten, als bei niederer Temperatur; die Folge davon wird sein, dass, wenn in Folge der regellosen Wärmebewegung der Moleküle nicht dissociirte Moleküle in wärmere Theile des Gases gelangen, sie sich theilweise spalten werden; umgekehrt aber wird, wenn die Dissociationsprodukte an kältere Theile kommen, eine theilweise Rückbildung von nicht dissociirtem Gase erfolgen. Da nun aber Dissociation mit Wärmeabsorption, die Rückbildung nicht dissociirter Moleküle umgekehrt mit Wärmeentwicklung verbunden ist, so wird durch den beschriebenen Vorgang der Wärmeausgleich zwischen verschieden temperirten Theilen der Gasmasse befördert, die Wärmeleitung also stark vergrössert werden.

In der That konstatirten Magnanini und Malagnini[1]), dass die Wärmeleitung von im Dissociationszustande befindlichem Stickstoffdioxyd mehr als dreimal so gross ist, wie wenn das Gas völlig dissociirt ist. Es scheint hier eine sehr bemerkenswerthe Bestätigung der kinetischen Anschauungsweise vorzuliegen.

Die Wärmemenge, welche in Gestalt von Dissociationswärme bei theilweise dissociirten Gasen transportirt wird, würde man angeben können, wenn man die Mengen dissociirter und nicht dissociirter Moleküle berechnen könnte, die durch einen senkrecht zum Temperaturgefälle gelegten Querschnitt des Gases wandern; denn die gesuchte Wärmemenge ergiebt sich aus dem Ueberschusse der Menge nicht dissociirter Moleküle, die in der Zeiteinheit dem Temperaturgefälle entgegen wandern, über diejenige Menge nicht dissociirter Moleküle, die in entgegengesetzter Richtung durch den Querschnitt fliegen.

**Dissociationszustand.** Die in diesem Kapitel mitgetheilten Erfahrungen lehren, dass man den idealen Gaszustand entweder bei gar nicht oder bei vollständig dissociirten Gasen antrifft; im ersteren Falle haben wir einheitliches Gas, im letzteren ein Gasgemisch vor uns, dessen Eigenschaften durch Superposition derer seiner Komponenten entstehen. Ungültig werden die Gasgesetze nur bei theilweise dissociirten Gasen, bei denen Aenderungen des Druckes und der Temperatur mit einer Aenderung des Molekularzustandes verbunden sind, wodurch das Verhalten des Gases sowohl bezüglich Kompressibilität und Wärmeausdehnung, wie auch bezüglich aller anderen physikalischen Eigenschaften ein abnormes wird. Dies Uebergangsstadium vom normalen Verhalten eines einheitlichen Gases zum wiederum normalen Verhalten eines Gasgemisches bezeichnen wir als den Dissociationszustand. Die Gesetze des Dissociationszustandes werden wir in der „Verwandtschaftslehre" kennen lernen; hier sei zum Schluss nur noch auf die rein experimentelle Thatsache hingewiesen, dass die mit Avo-

[1]) Nuovo Cim. **6.** 352 (1897).

gadro's Regel in scheinbarem Widerspruch befindlichen Dampfdichten in sehr bemerkenswerther Weise von Unregelmässigkeiten des gesammten physikalischen Verhaltens begleitet werden, wodurch die eingangs mitgetheilte Deutung jenes Widerspruchs ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

VII. Kapitel.

## Die elektrolytische Dissociation.

**Dissociation in Lösungen.** Den abnormen Dampfdichten sind, wie schon S. 262 angedeutet, abnorme Grössen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen, die man in vielen Fällen beobachtet hat, vollständig an die Seite zu stellen; es liegt also sehr nahe, dieselben im Sinne der von van't Hoff verallgemeinerten Avogadro'schen Regel (S. 154) in der entsprechenden Weise, nämlich als durch einen abnormen Molekularzustand erzeugt, zu deuten, eine Annahme, die durch die Thatsache beinahe zur Gewissheit wird, dass man bisher fast alle Fälle von Dissociation, die man bei Gasen angetroffen hatte, auch dann beobachtete, wenn man das Gas bei einer ungefähr gleichen Temperatur in einem geeigneten Lösungsmittel untersuchte; man fand also sehr häufig die abnorme Dampfdichte eines Stoffes in einem abnormen Werth seines osmotischen Druckes wieder.

Es möge ein in Lösung befindliches Molekül in $n$ neue (kleinere) Molekülgattungen zerfallen, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen, unter einander gleichartig oder verschieden sein können. Bedeutet dann $t_0$ die Gefrierpunktserniedrigung (oder eine sonstige dem osmotischen Druck proportionale Grösse, z. B. Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung etc.), wie sie sich aus dem Molekulargehalte der betreffenden Lösung unter der Annahme berechnen würde, dass die gelöste Substanz gar nicht dissociirt sei, und bedeutet demgemäss $n t_0$ die Gefrierpunktserniedrigung, welche einer völligen Dissociation entsprechen würde, so muss die thatsächlich beobachtete $t$ zwischen diesen Grenzwerthen liegen. Dem gesuchten Dissociationsgrad $\alpha$ entspricht eine Zunahme der Molekülzahl im Verhältniss $1 : 1 + (n - 1)\,\alpha$; es muss also

$$1 + (n - 1)\,\alpha = \frac{t}{t_0}$$

sein, und es folgt hieraus

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n - 1)\,t_0}.$$

Die zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche wir neben Raoult in erster Linie Beckmann[1]) und Eykman[2]) verdanken,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 715 (1888) u. **6.** 437 (1890).
[2]) Ibid. **4.** 497 (1889).

haben nun zu dem Resultate geführt, dass der Fall, wo eine Substanz nicht aus einheitlichen Molekülen besteht, sondern im Dissociationszustande sich befindet, bei Lösungen sehr häufig ist. So bilden die organischen Säuren in Benzollösung Doppelmoleküle, ähnlich wie im Gaszustande, die bei weiterer Verdünnung der Lösung sich spalten. Chloralhydrat zerfällt in Eisessig gelöst (wie im Gaszustande) theilweise in Chloral und Wasser, wie aus folgenden Zahlen zu schliessen ist:

| $m$ | $t$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 0,266 | 0,095 | 0,52 |
| 1,179 | 0,385 | 0,38 |
| 2,447 | 0,755 | 0,31 |
| 4,900 | 1,450 | 0,25 |

$m$ bedeuten die Anzahl $g$ gelösten Chloralhydrats auf 100 g Eisessig; die Gefrierpunktserniedrigung $t_0$, welche man bei normalem Verhalten des Chloralhydrats finden würde, berechnet sich nach dem Früheren (S. 151) aus der Formel

$$t_0 = 39 \frac{m}{165,5},$$

worin 39 die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs und 165,5 das Molekulargewicht des nichtdissociirten Chloralhydrats darstellt. In der dritten Kolumne obiger Tabelle befindet sich der Dissociationsgrad, wie er sich aus der Formel

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_0}$$

berechnet; man sieht, dass derselbe mit zunehmender Koncentration kleiner wird und mit abnehmender Koncentration gegen eins konvergirt; bei grossen Koncentrationen würde sich das Verhalten der Lösung also dem einer idealen nähern (wenn nicht an sich schon hohe Koncentration unabhängig von Dissociation gewisse Störungen erzeugen würde), und bei grossen Verdünnungen erhielten wir ein den Gesetzen der idealen Lösungen vollkommen gehorchendes Gemisch zweier Stoffe (Wasser und Chloral), während dazwischen der Dissociationszustand liegt.

**Wässerige Lösungen.** Es war eine höchst auffallende Thatsache, dass abnorme Werthe des osmotischen Druckes besonders häufig bei den wässerigen Lösungen anzutreffen waren; alle Methoden des osmotischen Druckes führten nämlich mit quantitativer Uebereinstimmung zu dem Resultate, dass er für Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung grösser ist, als er sich aus der im Gaszustande oder in anderen Lösungsmitteln bestimmten Molekulargrösse dieser Stoffe berechnet. Soll also das Avogadro-van't Hoff'sche Gesetz auch hier aufrecht

erhalten werden, so gelangt man zu dem unausweichlichen Schlusse, dass diese Stoffe in Wasser gelöst sich in einem anderen Molekularzustande befinden, und zwar mehr oder weniger vollständig dissociirt sein müssen.

Allein die Beantwortung der Frage, welches die Dissociationsprodukte seien, bietet hier zunächst Schwierigkeit. Ein Stoff, wie Chlorwasserstoff z. B., besitzt als Gas unzweifelhaft die Molekulargrösse, welche der Formel HCl entspricht; da er aber in wässeriger Lösung fast doppelt so grosse Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als der gleichen Molekulargrösse entsprechen würde, so muss bei der Auflösung das ursprüngliche Molekül in zwei neue gespalten sein, oder es muss sich HCl in H und Cl dissociiren. Beides sind aber Dissociationsprodukte, die wir nirgends anders nachweisen können; Wasserstoff und Chlor sind uns beide bei gewöhnlicher Temperatur nur als $H_2$ und $Cl_2$ bekannt, und beim Kochen wässeriger Salzsäure entweicht wohl HCl, aber kein freier Wasserstoff oder freies Chlor. Es bietet also die Annahme einer derartigen Dissociation beim ersten Anblick des Unwahrscheinlichen genug, und man hätte sich kaum zu ihr verstanden, wäre nicht von einer ganz anderen Seite her die gleiche Annahme als nothwendig erwiesen und gleichzeitig näherer Aufschluss über die Natur der Dissociationsprodukte der Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung erbracht worden.

Bei den Salzen könnte man zunächst an eine Spaltung in Säure und Basis denken und so die ungewöhnliche Grösse ihres osmotischen Druckes erklären; thatsächlich werden wir diese sogenannte „hydrolytische Dissociation" später noch kennen lernen, aber es ist unmöglich, sie als eine so allgemeine Erscheinung zu betrachten, wie jene abnormen Druckwerthe, schon weil man doch nur in den wenigsten Fällen ein Salz durch blosse Diffusion in Säure und Basis spalten kann. Von vielen weiteren Gründen abgesehen, die gegen einen solchen Erklärungsversuch sprechen und uns späterhin aufstossen werden, liesse eine solche Annahme uns doch gänzlich bei Säuren und Basen im Stiche, die ebenfalls abnorme Werthe des osmotischen Druckes aufweisen. Wir sind also gezwungen, nach einer anderen Erklärung zu suchen.

Da fällt nun auf, dass gerade diejenigen Stoffe, und nur diese, welche in wässeriger Lösung den galvanischen Strom zu leiten vermögen, d. h. die Elektrolyte, unter einem bedeutend höheren osmotischen Drucke stehen, als er sich aus ihrem Molekulargewichte im Gaszustande und ihrer Koncentration berechnet, und dass zweitens die gleichen Stoffe in anderen Lösungsmitteln gelöst mit der Fähigkeit, die Elektricität in merklichem Grade zu leiten, auch jenes abnorme Verhalten verlieren. Es drängt sich also bereits als wahrscheinlich auf, dass, wenn jene Dissociation thatsächlich stattfindet, sie mit der Elektricitätsleitung der Elektrolyte in enger Beziehung steht.

**Elektrolytische Stromleitung.** Versuchen wir also, von der elektrolytischen Stromleitung uns ein Bild zu verschaffen. Erfahrungsthatsache ist, dass sie, im Gegensatz zu der metallischen Leitung der Elektricität, mit einem Transporte von Materie verbunden und dass der Uebertritt des galvanischen Stromes aus dem Metalle der Elektrode in die Lösung je nach Umständen von einer Auflösung des Metalles oder von einer Abscheidung von in der Lösung befindlichen Stoffen an der Elektrode begleitet ist.

Bringen wir nun z. B. gasförmigen Chlorwasserstoff zwischen zwei mit einer galvanischen Batterie verbundene Platinelektroden, so findet keine wahrnehmbare Elektricitätsleitung statt, auch kaum, wenn wir sehr reines Wasser dazwischen thun; wohl aber vermag die Elektricität in verhältnissmässig leichter Weise überzutreten, wenn die Elektroden in mit Chlorwasserstoff versetztes Wasser eintauchen. Jedenfalls ist der Annahme, dass die Salzsäure im Wasser gelöst sich in einem anderen Molekularzustand befindet wie als Gas, der Umstand günstig, dass dieser Stoff dort den galvanischen Strom zu leiten vermag, hier aber nicht. Bei dem Versuch, uns hiervon an der Hand bestimmter Vorstellungen Rechenschaft zu geben, erscheint folgende Auffassung durch Anschaulichkeit und Einfachheit gleich ausgezeichnet.

Wenn der Strom die Lösung passirt, so scheidet sich dort, wo die positive Elektricität eintritt, an der Anode, freies Chlor, dort, wo sie austritt, an der Kathode, freier Wasserstoff aus; es wandert also der eine Bestandtheil des Elektrolyten in Richtung des Stromes, der andere in entgegengesetzter Richtung. Das erklärt sich am einfachsten dadurch, dass wir den Elektrolyten als aus polar verschiedenen Theilen, d. h. aus elektrisch positiv und negativ geladenen Molekülen, die wir mit einem von Faraday in die Wissenschaft eingeführten Ausdrucke als „Ionen" bezeichnen wollen, bestehend annehmen. Der galvanische Strom kommt also nach dieser Anschauung in der Lösung dadurch zu Stande, dass die positiv geladenen Ionen, die „Kationen", in Richtung desselben und die negativ geladenen Ionen, die „Anionen", in entgegengesetzter Richtung wandern; der Uebertritt der positiven Elektricität aus der Elektrode in die Lösung ist demgemäss mit einer Abscheidung des Anions und der Uebertritt der positiven Elektricität aus der Lösung zur Elektrode mit einer Abscheidung des Kations verbunden.

Die Fähigkeit gelöster Stoffe, den galvanischen Strom zu leiten, setzt also eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und in negativ geladene Moleküle voraus, welchen wir „elektrolytische Dissociation" nennen wollen [1]). Der Zerfall braucht natürlich kein vollständiger zu sein, sondern neben den elektrolytisch dissociirten Mole-

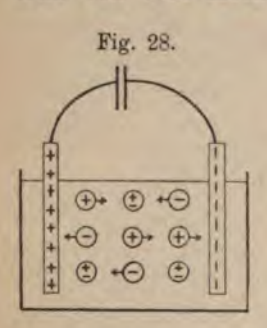
[1]) In letzter Zeit wird häufig dafür die Bezeichnung „Ionisation" gebraucht, doch sehe ich keinen Grund, warum man von der durchaus klaren Bezeichnung „elektrolytische Dissociation" abgehen soll, um so weniger, als sie von ihrem Entdecker Arrhenius herrührt.

külen können auch noch unzersetzte, elektrisch neutrale in der Lösung sich befinden.

Nur die ersteren sind für die Stromleitung maassgebend und man übersieht sofort, dass unter sonst gleichen Umständen eine Lösung um so grössere elektrische Leitfähigkeit, um so geringeren Widerstand besitzen wird, je grösser der elektrolytisch dissociirte Bruchtheil des in Lösung befindlichen Stoffes ist. Rohrzucker in Wasser gelöst leitet die Elektricität nicht nachweisbar; er muss deshalb völlig oder wenigstens fast völlig aus nicht gespaltenen, elektrisch neutralen Molekülen bestehen; Salzsäure ist ein guter Leiter der Elektricität und es muss deshalb bei vom Wasser absorbirtem Chlorwasserstoffgas die elektrolytische Dissociation einen verhältnissmässig hohen Grad erreicht haben.

Auf Grund obiger Annahmen wollen wir nun versuchen, uns ein Bild von dem Mechanismus der elektrolytischen Leitung zu machen. Es befinde sich zwischen zwei Platinplatten (Fig. 28) wässerige Salzsäure, um bei obigem Beispiele stehen zu bleiben; die beiden Elektroden seien mit einer Elektricitätsquelle, z. B. mit den beiden Polen einer galvanischen Batterie verbunden. Die erste Folge hiervon ist, dass die mit dem positiven Pole leitend verbundene Platinplatte sich +, die andere — ladet.

Fig. 28.



In Folge dieser Anhäufung freier Elektricität auf den Elektroden wird nun auf die mit freier Elektricität geladenen Ionen der Lösung eine elektrostatische Anziehung und Abstossung ausgeübt, und zwar werden die positiven Ionen von der negativen Elektricität der Kathode angezogen und von der positiven der Anode abgestossen, so dass eine Kraft im Sinne der beigezeichneten Pfeile resultirt. Das Umgekehrte ist für die negativen Ionen der Fall und es resultirt hier eine Kraft von entgegengesetzter Richtung. Auf die elektrisch neutralen Moleküle wird eine derartige Kraft nicht ausgeübt.

In Folge dieses von der elektrischen Anziehung und Abstossung ausgeübten Zuges erfolgt nun eine Verschiebung der freien Ionen im Lösungsmittel, und zwar wandern die positiven Ionen von der Anode zur Kathode und die negativen in entgegengesetzter Richtung. Diese Wanderung der Ionen repräsentirt uns das, was wir einen galvanischen Strom in einem Elektrolyten nennen.

**Die freien Ionen.** Es erübrigt nun, die stoffliche Beschaffenheit der Ionen und elektrisch neutralen Moleküle zu bestimmen; bei der Elektrolyse von Salzsäure scheidet sich an der Kathode freier Wasserstoff, an der Anode freies Chlor aus; ersterer muss also positiv, letzteres negativ geladen sein. Wir sind so zu dem Ergebniss gelangt, dass in Wasser gelöster Chlorwasserstoff in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Chlorionen dissociirt sein muss; als elektrisch neutrale Moleküle haben wir offenbar das unzersetzte HCl-

Molekül anzusehen. Die entsprechenden Schlussfolgerungen sind natürlich auf andere Elektrolyte zu übertragen. Zur Molekulargrösse der Ionen und zum Grade der elektrolytischen Dissociation gelangen wir mit Hülfe der früher entwickelten Prinzipien. In verdünnter Lösung ist der osmotische Druck des gelösten Chlorwasserstoffs, wie sich in quantitativer Uebereinstimmung auf verschiedenen Wegen ergab, doppelt so gross, als der Molekulargrösse dieses Gases entspricht, d. h. es müssen bei der Auflösung eines Moleküles desselben in Wasser zwei neue entstehen. Dies lässt sich nun nicht anders deuten, als dass die elektrolytische Dissociation

$$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Die Ionen der Salzsäure sind also einatomig. Da ausserdem bei jeder Scheidung von Elektricität beide Elektricitäten in äquivalenter Menge entstehen müssen, so muss auch hier die positive Ladung des Wasserstoffs ebenso gross sein, wie die negative des Chlors; ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor sind elektrisch äquivalent. Hieraus ergiebt sich eine wichtige Folgerung. Passirt eine bestimmte Elektricitätsmenge unsere elektrolytische Zelle, so müssen elektrisch äquivalente Mengen der Ionen an den beiden Elektroden zur Ausscheidung gelangen, weil andernfalls eine ungeheure Anhäufung freier Elektricität innerhalb des Stromkreises stattfinden würde, was unmöglich ist. Es muss also Wasserstoff und Chlor in elektrisch, oder, was dasselbe ist, in chemisch äquivalenter Menge an den Elektroden in Freiheit gesetzt werden. Schalten wir in den gleichen Stromkreis etwa eine mit Bromwasserstoffsäure gefüllte Zelle, so wird an den Kathoden der beiden elektrolytischen Zellen die gleiche Wasserstoffmenge, also an den Anoden eine äquivalente Menge von Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, und ganz allgemein können wir sagen, dass von der gleichen Strommenge aus den verschiedensten Lösungen chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen in Freiheit gesetzt werden müssen.

Dies Resultat bestätigt die Erfahrung nun bekanntlich in vollem Maasse; es ist ja nichts anderes als das von Faraday aufgestellte und experimentell auf das Genaueste geprüfte Grundgesetz der Elektrolyse.

Diejenigen Ionen, welche mit der gleichen Menge von Elektricität geladen sind, wie das Wasserstoff- oder Chlorion, nennen wir einwerthige; Ionen, die mit der doppelten, dreifachen u. s. w. Elektricitätsmenge behaftet sind, nennen wir demgemäss zwei-, dreiwerthige u. s. w.

Schwefelsäure z. B. weist in sehr verdünnter Lösung einen osmotischen Druck auf, der dreimal so gross ist, als ihrer Koncentration und der Molekularformel $H_2SO_4$ entspricht; es lässt sich dies nicht anders deuten, als dass unter diesen Umständen aus einem Molekül drei neue entstanden sind, dass also die Dissociation im Sinne der Gleichung

$$H_2SO_4 = \overset{+}{H} + \overset{+}{H} + \overset{=}{SO_4}$$

fast vollständig vor sich gegangen ist. Das negative Ion $SO_4$ muss ebenso stark elektrisch geladen sein als die positiven Ionen zusammen, d. h. mit der doppelten Elektricitätsmenge, als ein Wasserstoffion; wir deuten dies durch zwei darübergesetzte Striche an ($\overset{=}{SO_4}$).

Wir bezeichnen demgemäss das $SO_4$-Ion als ein zweiwerthiges, und die Schwefelsäure als *zweibasisch*, wie wir allgemein eine Säure, deren Molekül bei vollständiger Dissociation $n$ Wasserstoffionen liefert, *$n$-basisch* nennen.

Ein einwerthiges Ion ist auch das Hydroxylion OH, welches negativ geladen ist; es entsteht bei der unter gewöhnlichen Umständen allerdings nur äusserst geringfügigen elektrolytischen Dissociation des Wassers

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH},$$

sowie bei der Dissociation der Basen, z. B. des Natrons

$$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}.$$

Basen, deren Molekül bei der Ionenspaltung nur ein Hydroxylion liefert, wie die obige, nennen wir entsprechend *einsäurig*; Basen, die wie Baryumhydroxyd

$$Ba(OH)_2 = \overset{++}{Ba} + \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH}$$

zwei Hydroxylionen entstehen lassen, nennen wir demgemäss *zweisäurig* u. s. w.

Sehr beachtenswerth ist die Thatsache, dass das gleiche Ion mit verschiedenen Ladungen in der Lösung vorkommen kann. So ist das Eisenion, wenn es durch Dissociation des Ferrochlorids

$$FeCl_2 = \overset{++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

entstanden ist, *zweiwerthig*, und wenn es durch Dissociation des Ferrichlorids

$$FeCl_3 = \overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

entstanden ist, dreiwerthig. Es ist also die elektrische Werthigkeit *keine konstante Eigenschaft eines Elementes*, sondern kann in einzelnen Fällen sprungweise wechseln; eine eingehendere Untersuchung dieses Wechsels der elektrischen Werthigkeit gewisser Elemente ist vielleicht der Angriffspunkt, von dem aus man zu einer tieferen Auffassung des Wechsels der Valenz und des Wesens der letzteren überhaupt wird gelangen können.

In der oben dargelegten Weise kann man fast immer durch Kombination von Leitungsvermögen und Molekulargewichtsbestimmung eines Elektrolyten die Frage nach Natur und Werthigkeit der Ionen mit Sicherheit beantworten; häufig liefert ferner, wie im dritten Buche, Kap. IV, gezeigt werden wird, das *chemische Verhalten* der Lösungen wichtige Anhaltspunkte.

Es ist im höchsten Maasse beachtenswerth, dass die Quanta freier Elektricität, welche die Ionen aufzunehmen im Stande sind, eine ebenso unveränderliche Grösse besitzen, wie wir es von den Atomen der chemischen Elemente annehmen; die einfachste Deutung für dieses Verhalten können wir mit Helmholtz [1]) darin erblicken, dass wir der Elektricität selber eine atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementartheilchen voraussetzen.

Gerade für die Theorie der freien Ionen scheint mir diese gleichsam chemische Auffassung der Elektricität einerseits den Vorzug grosser Anschaulichkeit zu besitzen, andererseits uns neue Probleme zu liefern, so dass ein näheres Eingehen sich verlohnt.

Wir hätten demgemäss zwei neue einwerthige Elemente anzunehmen, deren Atome auf diejenigen der übrigen Elemente keine Newton'sche Anziehung ausüben (massenlos sind), wohl aber unter einander wirken, indem gleichartige sich abstossen, ungleichartige sich anziehen (Coulomb's Gesetz); als Symbol dieser beiden Elemente wählen wir die Zeichen ⊕ und ⊖ und wir können ihre Atome passend als positive und negative Elektrons bezeichnen. Die chemischen Verbindungen dieser beiden, wie erwähnt, einwerthigen Elemente haben wir dann offenbar in den freien Ionen zu erblicken; das Gesetz von Faraday (s. o.) erscheint dann als nichts anderes, als das Gesetz der konstanten und multipeln Proportionen, angewandt auf die Verbindungen der Atome gewöhnlicher Elemente mit den positiven und negativen Elektrons.

Durch Substitution eines positiven Elektrons im Salzsäuremolekül HCl anstatt des Chlors entsteht die Verbindung $H\oplus (= \overset{+}{H})$, durch Substitution eines negativen Elektrons anstatt des Wasserstoffs die Verbindung $Cl\ominus (= \overset{-}{Cl})$; durch doppelte Substitution negativer Elektrons im Molekül der Schwefelsäure $H_2SO_4$ anstatt des Wasserstoffs entsteht die Verbindung $SO_4{<}^{\ominus}_{\ominus} (= \overset{=}{SO_4})$ u. s. w. Die Bildung der freien Ionen ist auf diese Weise dem Valenzschema (S. 271) untergeordnet. Der Dualismus, den man in der Bethätigung der Valenz vorfindet und der zu einer Eintheilung in positive und negative Elemente führt, findet sich offenbar darin wieder, dass einige Elemente (wie z. B. der stark positive Wasserstoff) leicht mit den positiven, andere (wie z. B. das stark negative Chlor) leicht mit den negativen Elektrons Verbindungen eingehen.

Das Verhältniss der positiven und negativen Elektrons erinnert offenbar an dasjenige der optisch isomeren Zwillinge (S. 285). — Ob auch die Verbindung zwischen einem positiven und einem negativen Elektron (⊕⊖ = elektrisch neutrales masseloses Molekül) reale Existenz besitzt, ist offenbar eine Frage von hoher Bedeutung.

---

[1]) Die neuere Entwicklung von Faraday's Ideen über Elektricität (1881); Vorträge und Reden, 4. Aufl., Bd. II S. 251; Ges. Abh. III S. 97.

Dass sich die Ionen im Sinne der Valenztheorie wie gesättigte chemische Verbindungen verhalten, geht besonders deutlich aus ihrem Verhalten den sogenannten Molekülverbindungen (S. 276) gegenüber hervor. Viele Metallverbindungen vermögen nämlich Moleküle, wie $H_2O$ und besonders $NH_3$, zu addiren; so addirt $PtCl_4$ sechs $NH_3$-Moleküle und bildet so die Molekülverbindung $Pt(NH_3)_6Cl_4$, die sich elektrolytisch im Sinne der Gleichung

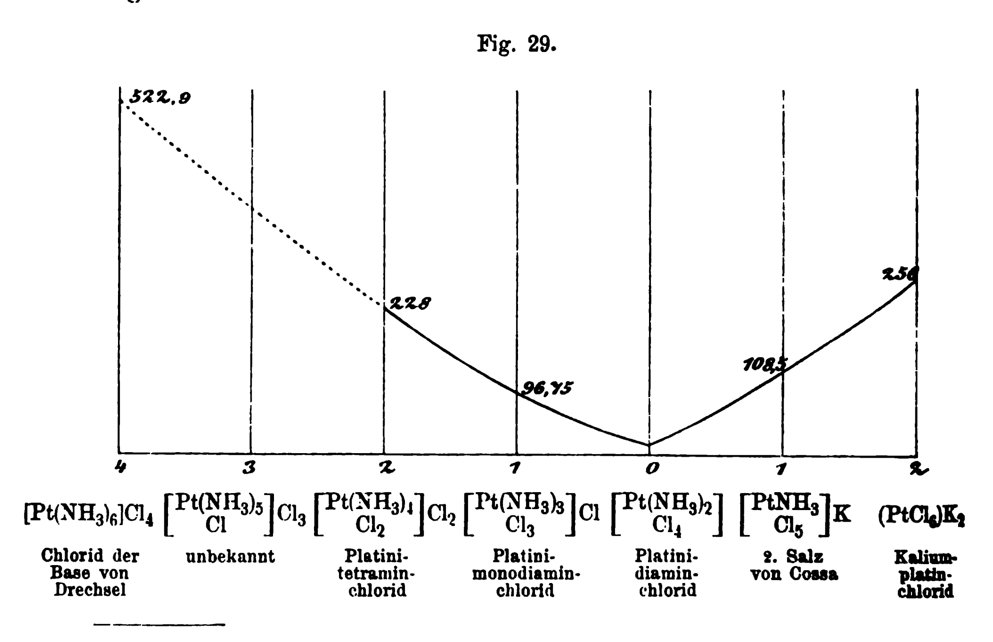
$$Pt(NH_3)_6Cl_4 = \overset{++++}{Pt(NH_3)_6} + 4\,\overset{-}{Cl}$$

zu spalten vermag; es ist nun sehr bemerkenswerth, dass die $NH_3$-Moleküle durch negative Ionen ersetzbar sind, dass z. B. durch successives Einführen von Chlorionen in das Ion $\overset{++++}{Pt(NH_3)_6}$ der Reihe nach folgende Radikale entstehen:

$$\overset{++++}{Pt(NH_3)_6},\quad \overset{+++}{Pt(NH_3)_5Cl},\quad \overset{++}{Pt(NH_3)_4Cl_2},\quad \overset{+}{Pt(NH_3)_3Cl_3},\quad Pt(NH_3)_2Cl_4,$$
$$\overset{-}{Pt(NH_3)Cl_5},\quad \overset{--}{PtCl_6}.$$

Das ursprünglich vierfach positiv geladene Platinammoniakion verliert natürlich durch Substitution eines Chlorions immer eine positive Ladung, wird elektrisch neutral und sogar schliesslich negatives Ion. Die folgende Kurvenzeichnung giebt die von Werner[1]), der auf diese interessanten Verhältnisse zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt hat, beobachteten molekularen Leitfähigkeiten der Chloride, bezw. Kaliumsalze obiger Radikale:

Fig. 29.




---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **3.** 267 (1893); ibid. **8.** 153 (1895); Werner und Miolati, Zeitschr. physik. Chem. **12.** 35 (1893).

Aehnlich entstehen durch Substitution von Chlorionen in Verbindungen des zweiwerthigen Platins der Reihe nach die Salze:

$$\overset{++}{Pt(NH_3)_4} \mid 2\overset{-}{Cl}, \quad \overset{+}{Pt(NH_3)_3Cl} \mid \overset{-}{Cl}, \quad Pt(NH_3)_2Cl_2, \quad \overset{-}{PtNH_3Cl_3} \mid \overset{+}{K},$$
$$\overset{--}{PtCl_4} \mid 2\overset{+}{K}.$$

Ionen, die wie das Platinion im obigen Beispiel gesättigte Molekülgattungen (z. B. $NH_3$-Moleküle oder Chlorionen) addirt haben, nennt man komplexe Ionen; der Fall, dass derartige Molekülgattungen in der Maximalzahl sechs (Werner's Koordinationszahl) addirt werden, scheint besonders häufig zu sein.

**Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissociation.** Ausser der Beschaffenheit der Ionen ist ferner die Beantwortung der Frage wichtig, wie weit der Zerfall der elektrisch neutralen Moleküle in der Lösung vor sich gegangen ist. Die Kenntniss des Dissociationszustandes eines Elektrolyten ist deshalb von grösster Bedeutung, weil von dem Grade der elektrolytischen Dissociation auch noch viele andere Eigenschaften ausser Leitungsvermögen und osmotischem Druck, insbesondere die Betheiligung des gelösten Stoffes an chemischen Reaktionen, abhängen, von welchem letzteren Punkte in der „Verwandtschaftslehre" ausführlich die Rede sein wird. Den Grad der Dissociation, nämlich den Werth des Dissociationskoefficienten, worunter wir das Verhältniss der Anzahl dissociirter Moleküle zur Gesammtzahl verstehen, können wir sofort auf zwei von einander unabhängigen Wegen ermitteln, nämlich aus dem osmotischen Drucke und aus der Leitfähigkeit.

Die erste Methode ist natürlich in genau der gleichen Weise zu handhaben, wie bei Bestimmung der gewöhnlichen (d. h. der nicht elektrolytischen) Dissociation in Lösungen (S. 340). Bedeutet also $P_0$ den osmotischen Druck, wie er sich nach den Gasgesetzen ohne Berücksichtigung der Dissociation berechnet, und $P$ den wirklich beobachteten, so wird

$$1 + (n - 1)\,\alpha = \frac{P}{P_0}; \quad \alpha = \frac{P - P_0}{(n - 1)\,P_0},$$

worin $\alpha$ den Grad der elektrolytischen Dissociation bezeichnet. Statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke kann natürlich auch das der damit proportionalen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigungen gesetzt werden.

Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich einfach und genau nach der von F. Kohlrausch angegebenen Methode ausführen lässt; von einer eingehenden Beschreibung [1]) dieser im Laboratorium viel benutzten Methode kann hier

---

[1]) Eine solche findet sich bei F. Kohlrausch, Leitf. prakt. Physik. 8. Aufl., S. 333; vgl. ferner z. B. Ostwald, Physiko-chem. Messungen. Leipzig 1893, S. 265.

wohl abgesehen werden; zur Orientirung sei nur bemerkt, dass diese Methode auf Anwendung der Wheastone'schen Brückenkombination beruht, nur dass anstatt mit konstantem Strom mit von einem Induktor gelieferten Wechselströmen operirt wird, um dem störenden Einfluss der Polarisation zu begegnen, und dass als Stromindikator anstatt eines Galvanometers das auf Wechselströme empfindlich reagirende Telephon benutzt wird. Unter dem „spezifischen Leitungsvermögen" einer Flüssigkeit versteht man ihr Leitungsvermögen, bezogen auf das des Quecksilbers gleich eins, oder mit anderen Worten, den Widerstand einer Quecksilbersäule dividirt durch den Widerstand einer gleichgrossen Flüssigkeitssäule. Das spezifische Leitungsvermögen $k$ dividirt durch die Koncentration $c$ (= Anzahl g-Aequivalente pro Liter, d. h. den sogenannten Normalgehalt) bezeichnet man als molekulares Leitungsvermögen $\lambda$

$$\lambda = \frac{k}{c}.$$

Neuerdings ist man übereingekommen, auch die Leitfähigkeit an die allgemein üblichen elektrischen Maasseinheiten anzuschliessen, d. h. die Leitfähigkeit Eins einer Substanz zuzuschreiben, deren Centimeterwürfel den Widerstand ein Ohm besitzt. Da ein solcher aus Quecksilber von 0° gebildeter Würfel den Widerstand von $\frac{1}{10\,630}$ Ohm besitzt, so hat Quecksilber in diesem Maasssystem die Leitfähigkeit 10630 und die auf Quecksilber bezogenen Leitfähigkeiten müssten also mit 10630 multiplizirt werden, um sie auf die neue Maasseinheit zu reduziren. So wünschenswerth und vortheilhaft diese neue Maasseinheit auch ist, so wurde hier von ihrer Verwendung noch Abstand genommen, weil die bisherigen Messungen fast sämmtlich auf Quecksilber bezogen und die Umrechnungen noch nicht erfolgt sind (vgl. hierzu F. Kohlrausch, Wied. Ann. **64.** 417, 1898).

Das spezifische Leitungsvermögen ist nun nach den Betrachtungen von S. 344 der Anzahl der freien Ionen, d. h. dem Produkt $\alpha c$ proportional, und das molekulare Leitungsvermögen ist demgemäss dem Dissociationsgrad $\alpha$ selber direkt proportional, d. h. wir können setzen

$$\lambda = K\alpha,$$

wenn wir mit $K$ einen Proportionalitätsfaktor bezeichnen. Bei sehr grossen Verdünnungen wird nun aber die elektrolytische Dissociation vollständig, d. h. es wird hier $\alpha = 1$; bezeichnen wir mit $\lambda_\infty$ das bei hinreichend grossen Verdünnungen bestimmte molekulare Leitungsvermögen, so folgt einfach

$$\lambda_\infty = K \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Die folgende Tabelle enthält die von Kohlrausch[1]) für das molekulare Leitungsvermögen verdünnter Chlorkaliumlösungen bei 18° gefundenen Zahlen:

[1]) Wied. Ann. **26.** 161 (1886).

KCl.

| $c$ | $\lambda \times 10^8$ | $\alpha$ | $c$ | $\lambda \times 10^8$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 919 | 0,75 | 0,006 | 1162 | 0,95 |
| 0,5 | 958 | 0,78 | 0,001 | 1193 | 0,98 |
| 0,1 | 1047 | 0,86 | 0,0006 | 1199 | 0,98 |
| 0,03 | 1107 | 0,90 | 0,0001 | 1209 | 0,99 |
| 0,01 | 1147 | 0,94 | $\frac{1}{\infty}$ | 1220 | 1,00 |

$$\lambda_\infty = 1220.$$

Es sei schon hier bemerkt, dass die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Koncentration bei allen aus einwerthigen Radikalen kombinirten Salzen sehr nahe die gleiche ist, d. h. dass dieselben in äquivalenten Lösungen gleich stark dissociirt sind; es können daher die Werthe von $\alpha$ obiger Tabelle zur Berechnung des Dissociationsgrades aller dieser Salze (z. B. NaCl, $LiNO_3$, $CH_3COONH_4$, u. s. w.) dienen.

Die Kombination der beiden Methoden der Bestimmung von $\alpha$ liefert

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{P - P_0}{(n-1) P_0},$$

das von Arrhenius[1]) in seiner Arbeit, in der zum ersten Male die Hypothese der elektrolytischen Dissociation klar entwickelt wurde, aufgestellte Gesetz, welches die anomalen Werthe des osmotischen Druckes von Elektrolyten und die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Koncentration mit einander verknüpft. Es hat sich dies Gesetz sowohl bei der ersten Berechnung des vorliegenden Beobachtungsmaterials durch Arrhenius, sowie besonders bei der späteren genaueren experimentellen Prüfung[2]) gut bestätigt. Zum Belege mag folgende Tabelle

| Substanz | $n$ | $c$ | $1 + (n-1)\alpha$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| Rohrzucker . . . . | 0 | 0,3 | 1,00 | 1,08 | 1,00 |
| $CH_3COOH$ . . . . | 2 | 0,33 | — | 1,04 | 1,01 |
| KCl . . . . . . . | 2 | 0,14 | 1,81 | 1,93 | 1,86 |
| LiCl . . . . . . . | 2 | 0,13 | 1,92 | 1,94 | 1,84 |
| $MgSO_4$ . . . . . . | 2 | 0,38 | 1,25 | 1,20 | 1,35 |
| $CaN_2O_6$ . . . . . | 3 | 0,18 | 2,48 | 2,47 | 2,46 |
| $SrCl_2$ . . . . . . | 3 | 0,18 | 2,69 | 2,52 | 2,51 |
| $K_4FeCy_6$ . . . . . | 5 | 0,356 | 3,09 | — | 3,07 |

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 631 (1887).

[2]) Arrhenius, ibid. **2.** 491 (1888); van't Hoff und Reicher, ibid. **3.** 198 (1889).

dienen, in welcher die Werthe von $1 + (n - 1)\alpha$, d. h. des Faktors, der angiebt, in welchem Verhältniss die Molekülzahl durch die Dissociation vergrössert ist, verzeichnet sind, und zwar unter I, wie er nach der plasmolytischen Methode (S. 134), unter II, wie er nach der Gefrierpunktsmethode, unter III, wie er nach der Methode der Leitfähigkeit sich ergeben hat.

**Hittorf's Ueberführungszahlen und Kohlrausch's Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.** Kehren wir zur Betrachtung des Mechanismus der galvanischen Stromleitung zurück, so entsteht zunächst die Frage, mit welcher Geschwindigkeit bei gegebener Klemmspannung der Elektroden (Potentialdifferenz) und Dimensionen der elektrolytischen Zelle die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben. Die Grösse der auf die Ionen wirkenden und von den Ladungen der Elektroden herrührenden Kraft ist unter gleichen äusseren Umständen offenbar für alle einwerthigen Ionen gleich gross, und zwar ist der auf die positiven Ionen in der Richtung des Stromes ausgeübte Zug ebenso gross wie der auf die negativen in der entgegengesetzten Richtung ausgeübte Zug; für $n$-werthige Ionen ist die treibende Kraft natürlich das $n$-fache.

Wohl aber wird der Reibungswiderstand der verschiedenen Ionen ihrer verschiedenen Beschaffenheit entsprechend variiren. Wir können mit grosser Wahrscheinlichkeit vorhersagen, dass dieser Reibungswiderstand ein ausserordentlich grosser sein wird; denn wenn wir beachten, wie langsam sich ein feiner in Wasser suspendirter Niederschlag zu Boden setzt und wie dies um so länger dauert, je feiner der Niederschlag ist, so werden so ausserordentlich kleine Partikelchen, wie es die Ionen sind, offenbar nur unter dem Einflusse enorm grosser Kräfte im Lösungsmittel sich mit merkbarer Geschwindigkeit verschieben. Unter dieser Voraussetzung aber (die sich später vollkommen bewahrheiten wird) können wir die Ionen als Massenpunkte mit sehr grosser Reibung (S. 14) auffassen und demgemäss ihre Geschwindigkeit proportional der auf sie wirkenden Kraft setzen. Da nun ferner die Stromintensität der Geschwindigkeit, mit der die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben, proportional ist, so folgt hieraus Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Stromintensität, d. h. das Ohm'sche Gesetz.

Wie Gl. (7) S. 15 lehrt, sind im ersten Augenblick Kraft und Geschwindigkeit nicht proportional; doch entzieht sich wegen der Grösse der Reibung dies Anfangsstadium dem experimentellen Nachweis; vgl. hierzu Cohn, Wied. Ann. **38.** 217 (1889).

Wir wollen nun unter Reibungswiderstand diejenige Kraft (ausgedrückt z. B. in Kilogramm-Gewicht), welche auf ein g-Ion (Molekulargewicht des Ions, ausgedrückt in Grammen) wirken muss, damit es sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde gegen das Lösungsmittel verschiebt, und unter Beweglichkeit oder Wande-

rungsgeschwindigkeit den reziproken Werth jener Kraft, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher ein g-Ion unter dem Einflusse eines Zuges = 1 (z. B. kg Gewicht) sich verschiebt, verstehen. Betrachten wir der Einfachheit willen einen binären, aus zwei einwerthigen Ionen kombinirten Elektrolyten, und denken wir uns durch die elektrolytische Zelle die Elektricitätsmenge $E$ hindurchgeschickt, so erfolgt der Transport derselben in der Weise, dass die positiven Ionen in Richtung des Stromes und die negativen in der entgegengesetzten Richtung im Lösungsmittel sich verschieben, und es muss, wenn wir durch die elektrolytische Zelle an beliebiger Stelle einen zur Stromrichtung senkrechten Querschnitt legen, die von den positiven Ionen in Richtung des Stromes plus der von den negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung mitgeführte Elektricität gleich $E$ sein.

Bezeichnen wir mit $U$ und $V$ die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen, so werden sich ihre Geschwindigkeiten, da sie in jedem Augenblicke während des Durchganges von Elektricität unter dem Einflusse gleicher Kräfte stehen, wie die Beweglichkeiten verhalten; also erfolgt der Transport der Elektricitätsmenge $E$ in der Weise, dass durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten

$$E \frac{U}{U+V} \text{ positive Ionen}$$

in der Richtung des Stromes und

$$E \frac{V}{U+V} \text{ negative Ionen}$$

in der entgegengesetzten wandern. Nun scheiden sich an der Kathode $E$ Aequivalente positiver Elektricität in Gestalt positiver Ionen aus, die aus der Lösung verschwinden, indem sie (natürlich elektrisch neutral) als Gas entweichen oder als Metall sich auf der Elektrode niederschlagen; $E \frac{U}{U+V}$ sind durch Ionenwanderung hinzugekommen; also müssen wir nach Beendigung des Versuches bei der in der Nähe der Kathode befindlichen Lösung eine Koncentrationsabnahme vorfinden, welche einer Entziehung von $E \frac{V}{U+V}$ der Kationen, oder da nach Obigem die gleiche Menge negativer Ionen durch Wanderung hinweggeführt sind, von $E \frac{V}{U+V}$ Aequivalenten des Elektrolyten entspricht. In ganz analoger Weise ergiebt sich, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode um $E \frac{U}{U+V}$ Aequivalente des Elektrolyten ärmer geworden sein muss.

Es kommt nun häufig der Fall vor, dass die ausgeschiedene Menge von Anion oder Kation sekundär auf die Lösung oder das Metall der Elektrode einwirkt. Elektrolysiren wir Chlorkalium, so bleibt das von der durch die Zelle hindurchgeschickten Elektricitätsmenge $E$ nieder-

geschlagene Kalium nicht auf der Kathode haften, sondern reagirt in der bekannten Weise (Bildung von Kaliumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff) auf das Lösungsmittel; elektrolysiren wir Silbernitrat zwischen Silberelektroden, so entweichen nicht die an der Anode in Freiheit gesetzten $E$ Aequivalente $NO_3$, sondern reagiren auf das Metall der Elektrode, um die entsprechende Menge von Silbernitrat zu bilden u. s. w. Hierdurch werden natürlich die Koncentrationsänderungen an den Elektroden in entsprechender, aber in jedem einzelnen Falle leicht zu berechnender Weise geändert.

Das eingehende Studium dieser durch die Wanderung der Ionen bedingten Koncentrationsänderungen, sowie ihre theoretische Deutung in dem oben mitgetheilten Sinne verdankt man Hittorf[1], dessen Arbeiten für die Auffassung der Elektrolyse wie für die Theorie der Lösungen überhaupt von grundlegender Bedeutung geworden sind. Mit Hittorf bezeichnen wir die durch das Experiment direkt bestimmbaren Verhältnisszahlen

$$n = \frac{U}{U + V} \quad \text{und} \quad 1 - n = \frac{V}{U + V}$$

als „Ueberführungszahlen des Kations und Anions". — In praxi kann man mit Hülfe von Bestimmungen der Ueberführungszahl häufig die Frage nach der Natur der Ionen entscheiden, insbesondere wenn es sich um komplizirt zusammengesetzte Elektrolyte handelt.

Die Entdeckung der Beziehung zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl gelang Friedrich Kohlrausch[2]; wir führen die Ableitung unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation durch.

Das Leitungsvermögen der Lösung eines binären Elektrolyten ist um so grösser, je mehr freie Ionen in ihr enthalten sind und je grösser die Beweglichkeit der letzteren ist; da die vom Anion und Kation transportirten Elektricitätsmengen einzeln ihren Beweglichkeiten direkt proportional sind, so muss das Leitungsvermögen ihren Summen proportional sein. Es ist also die spezifische Leitfähigkeit $k$ einer Lösung, die im Liter $c$ g-Molekeln des Elektrolyten enthält,

$$k = \alpha c F (U + V),$$

wenn $\alpha$ den Dissociationsgrad bei der betreffenden Koncentration bedeutet. $F$ ist ein Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Maasseinheiten abhängt; setzen wir

$$u = FU \text{ und } v = FV,$$

so wird

$$k = \alpha c (u + v)$$

und führen wir für $\frac{k}{c}$ das molekulare Leitungsvermögen $\lambda$ ein, so wird

$$\lambda = (u + v)\, \alpha.$$

---

[1] Pogg. Ann. **89.** 177, **98.** 1, **103.** 1, **106.** 337 (1853–59); Ostwald's Klassiker Nr. 21 u. 23.

[2] Wied. Ann. **6.** 1 (1879), **26.** 161 (1885).

Bei grosser Verdünnung wird nun aber $\alpha = 1$; indem wir ferner beachten, dass $u$ und $v$ den oben eingeführten Grössen $U$ und $V$ proportional sind, erhalten wir die drei Gleichungen:

$$\lambda_\infty = u + v; \quad u = n\lambda_\infty; \quad v = (1 - n)\,\lambda_\infty,$$

welche der Ausdruck des Kohlrausch'schen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen sind; sie sagen zunächst aus, dass das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten gleich der Summe der Leitungsvermögen der beiden Ionen, also eine additive Eigenschaft ist, dass ferner zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl eine innige Beziehung besteht, dergestalt, dass man aus der Kenntniss der Ueberführungszahl eines Elektrolyten die Ueberführungszahlen der übrigen aus dem Leitungsvermögen berechnen kann.

Diese Regeln gelten für völlig dissociirte Elektrolyte, bleiben aber auch, wie man sich leicht überzeugen kann, beim Vergleiche von in demselben Dissociationszustande befindlichen Elektrolyten bestehen; als Kohlrausch sein Gesetz ableitete, kannte man noch nicht den Unterschied zwischen den leitenden Molekülen (freien Ionen) und inaktiven Molekülen eines Elektrolyten und so fand denn Kohlrausch bei Prüfung seines Gesetzes an den von ihm gemessenen Leitfähigkeiten und den von Hittorf früher bestimmten Ueberführungszahlen in allen den Fällen gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, wo er in gleichem Dissociationszustande befindliche Elektrolyte verglich, in den anderen jedoch ganz entschiedene Abweichungen. Erst Arrhenius klärte letztere dahin auf, dass, wie aus obiger Ableitung ersichtlich, nothwendig die Gültigkeit von Kohlrausch's Gesetz bei Vergleich von verschieden stark in die Ionen dissociirten Elektrolyten aufhören muss. Neuerdings zeigte dann eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Experimentaluntersuchung [1]), welche das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahlen verdünnter Silbersalze betraf, die sehr genaue Gültigkeit der Kohlrausch'schen Beziehung zwischen Ueberführungszahl und Leitungsvermögen, wenn beide Grössen sich auf vollständig dissociirte Elektrolyte beziehen.

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Ionen die molekularen Leitungsvermögen aufgeführt; die Zahlen beziehen sich auf 18°:

| | K | $NH_4$ | Na | Li | Ag | H |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $u \times 10^7 =$ | 60 | 59 | 41 | 33 | 51 | 289 |

| | Cl | Br | J | $NO_3$ | $ClO_3$ | $CO_2H$ | $C_2H_3O_2$ | OH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v \times 10^7 =$ | 62 | 63 | 63 | 57 | 53 | 45 | 34 | 159. |

Mit der Temperatur steigen die Zahlen um etwa 2 Prozent pro Grad an; der Temperaturkoefficient ist um so kleiner, je grösser die Beweglichkeiten sind, so dass also mit zunehmender Temperatur die Unterschiede der Beweglichkeiten verschiedener Ionen sich immer mehr

[1]) M. Loeb und W. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 948 (1888).

ausgleichen. Aus obigen Zahlen berechnen wir z. B. die molekulare Leitfähigkeit von Chlorkalium bei grosser Verdünnung zu $122 \times 10^{-7}$ und seine Ueberführungszahl zu 0,51, wie auch das Experiment die Zahlen $122 \times 10^{-7}$ und 0,51 lieferte. Die grosse praktische Bedeutung des Gesetzes besteht darin, dass wir den Grenzwerth des molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung auch bei solchen Elektrolyten sicher berechnen können, bei denen wir mit dem Experiment ihn nicht zu erreichen vermögen. So können wir beim Chlorkalium diesen Grenzwerth ziemlich sicher extrapoliren (S. 351), nicht aber z. B. beim Ammoniak, wie folgende Zahlen lehren:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Koncentration . . . . . | = 1,0 | 0,1 | 0,01 | 0,001 | g-Aequivalente pro Liter |
| Mol. Leitfähigkeit von $NH_3$ | = 0,84 | 3,1 | 9,2 | 26 | $\times 10^{-7}$ |

Ammoniak ist bei den Verdünnungen, wo die Messungen bereits sehr unsicher zu werden anfangen, noch viel zu weit von völliger Dissociation entfernt, um konstantes molekulares Leitungsvermögen anzunehmen. Aus Kohlrausch's Gesetz aber berechnen wir mit voller Sicherheit mittels der Beweglichkeiten der beiden Ionen des Ammoniaks (Ammoniumhydroxyd = $NH_4 + OH$)

$$\lambda_\infty = 59 + 159 = 218 \times 10^{-7}$$

als Grenzwerth des molekularen Leitungsvermögens bei sehr grosser Verdünnung.

Die Auffassung, dass die in wässeriger Lösung befindlichen und galvanisch leitenden Stoffe in ihre Ionen mehr oder weniger zerfallen sind, wird somit durch die Erscheinungen und Gesetze der Elektrolyse nach jeder Richtung hin unterstützt; die von van't Hoff auf die Lösungen übertragene Regel Avogadro's lässt sich auch für die Elektrolyte vollständig durchführen.

**Eigenthümlichkeiten der elektrolytischen Dissociation.** Die elektrolytische Dissociation ist in ihrem Wesen prinzipiell verschieden von der gewöhnlichen Dissociation, insofern als bei der ersteren die Dissociationsprodukte elektrisch geladen sind, bei der zweiten nicht; die Einführung der ersteren in die Wissenschaft bedeutet deshalb eine neue Phase unserer molekularen Anschauungen, weil sie eine ganz neue Gattung von Molekülen, nämlich die elektrisch geladenen Ionen, kennen gelehrt hat. Der gleiche Stoff kann je nach Umständen elektrolytisch zerfallen oder in unelektrische Moleküle sich spalten; löst man Salmiak in viel Wasser auf, so dissociirt er sich fast völlig im Sinne der Gleichung

$$NH_4Cl = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{Cl}$$

elektrolytisch, und vergasen wir ihn unter hinreichend kleinem Druck, so zerfällt er dagegen sehr weitgehend im Sinne der Gleichung

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

in unelektrische Moleküle. Beides sind ganz verschiedene Vorgänge, zwischen denen ein Zusammenhang, wenn er auch wahrscheinlich, so doch noch nicht erkannt ist.

Die Dissociationsprodukte der gewöhnlichen Dissociation können wir in jedem beliebigen Mengenverhältniss mischen; bei der elektrolytischen Dissociation sind im Systeme immer so viel positive und negative Ionen zugegen, dass sie sich gerade elektrisch neutralisiren. Zur Trennung der Produkte der gewöhnlichen Dissociation bedarf es keines anderen Aufwandes von Arbeit, als bei der Trennung der Komponenten eines Gemisches überhaupt (S. 100); bei den Produkten der elektrolytischen Dissociation ist ausser dieser Arbeit noch die (ungeheuer viel grössere) Arbeit gegen die elektrischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen zu leisten. Man beobachtet eine derartige Trennung in allerdings nur unwägbarer Menge bei der elektrostatischen Influenz der Elektrolyte [1], woselbst die freien Elektricitäten sich in Gestalt der Ionen auf der Oberfläche anhäufen; aber eine wägbare Menge von in dem Sinne „freien Ionen", dass sie nicht von entgegengesetzt geladenen begleitet wären, hat noch Niemand unter den Händen gehabt. Es dürfte dies sich auch kaum bewerkstelligen lassen, weil der Anhäufung gleichartiger freier Ionen die ganz enormen elektrischen Abstossungskräfte widerstehen.

**Diffusion von Elektrolyten.** Die vorstehenden Bemerkungen liefern uns gleichzeitig die Erklärung dafür, warum wir nicht durch eine ähnliche Versuchsanordnung, wie S. 337 beschrieben, zu einer Trennung der Ionen gelangen können. Lassen wir ein dissociirtes Gas (z. B. durch enge Oeffnungen) diffundiren, so werden sich seine Komponenten wenigstens theilweise dadurch trennen, dass die leichter bewegliche Komponente der langsamen voraneilt; anders hingegen bei der elektrolytischen Dissociation. Denken wir z. B. zwei verschieden koncentrirte, aber hinreichend verdünnte Lösungen von Salzsäure, um von den nicht dissociirten Molekülen HCl absehen zu können, mit einander in Berührung gebracht; dann wird, wie auf jedes in Lösung befindliche Molekül (S. 156), sowohl auf das positiv geladene Wasserstoffion als auch auf das negativ geladene Chlorion die gleiche vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt werden, welche sie von Orten höherer zu Orten niederer Koncentration hinführt. Nun besitzt aber, wie wir aus dem Leitungsvermögen wissen, das Wasserstoffion eine grössere Beweglichkeit als das Chlorion (S. 355); es wird jenes dementsprechend dem letzteren voraneilen und somit wird thatsächlich eine theilweise Scheidung der beiden Ionen vor sich gehen.

Diese kann aber nur in unwägbarer Menge erfolgen. Denn dadurch, dass die verdünntere Lösung einen Ueberschuss an H-Ionen, die koncentrirtere einen Ueberschuss an Cl-Ionen erhält, wird jene positiv,

---

[1]) Ostwald u. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **3.** 120 (1889).

diese negativ elektrisch geladen. In Folge dieser elektrischen Ladungen entsteht aber eine elektrostatische Kraftwirkung, welche das H-Ion von Orten niederer zu solchen höherer und das Cl-Ion von Orten höherer zu solchen niederer Koncentration hintreibt; es wird hierdurch die Diffusion der H-Ionen verlangsamt, diejenige der Cl-Ionen beschleunigt und der stationäre Zustand muss offenbar der sein, dass beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundiren. Eine Scheidung derselben findet also nur im ersten Augenblicke und wegen der grossen elektrostatischen Kapazität der Ionen nur in unwägbarer Menge statt; die Zersetzungsprodukte der elektrolytischen Dissociation lassen sich durch Diffusion nicht wie die der gewöhnlichen Dissociation in merkbarer Weise von einander trennen. Es gelingt dies hingegen leicht, wenn wir die bei der Diffusion entstehenden elektrostatischen Ladungen entfernen, d. h. wenn wir die Lösung elektrolysiren.

Es sei in einem mit der Lösung eines weitgehend dissociirten binären Elektrolyten erfüllten Diffusionscylinder in der Höhe $x$ die Koncentration $c$ in dem gesammten Querschnitt $q$ und der osmotische Druck jedes einzelnen Ions sei $p$, an der Stelle $x + dx$ seien jene Grössen $c - dc$ und $p - dp$; das Volum des herausgeschnittenen Stückes ist also $q dx$, und es enthält die Menge $c q dx$ g-Mol. des Elektrolyten (z. B. Salzsäure). Auf letzteren wirkt die Kraft $q dp$, pro g-Mol. also $\frac{1}{c}\frac{dp}{dx}$; der Reibungswiderstand, den die beiden Ionen bei ihrer Bewegung zu überwinden haben, beträgt nach S. 353 $\frac{1}{U}$ für das Kation und $\frac{1}{V}$ für das Anion. Die Menge von jedem Ion, die in dem Zeitelement $dz$ durch den Querschnitt des Diffusionscylinders wandern würde, wenn nur die vom osmotischen Druck herrührenden Kräfte wirkten, ergiebt sich als Produkt Querschnitt × Koncentration × Kraft pro g-Mol. × Beweglichkeit × Zeit zu

$$- Uq \frac{dp}{dx} dz, \text{ bezw. } - Vq \frac{dp}{dx} dz.$$

In Wirklichkeit aber treten die oben beschriebenen elektrostatischen Kräfte mit ins Spiel, welche die Geschwindigkeit beider Ionen ausgleichen und deren elektrostatisches Potential $P$ betragen möge; dann wirkt pro g-Ion die elektrostatische Anziehung oder Abstossung $-\frac{dP}{dx}$, bezw. $+\frac{dP}{dx}$ und für die Menge von jedem Ion, die unter dem Einfluss dieser Kräfte allein durch den Querschnitt wandern würde, berechnen wir mittels des gleichen Produkts wie oben:

$$- Uqc \frac{dP}{dx} dz, \text{ bezw. } + Vqc \frac{dP}{dx} dz.$$

Thatsächlich wirken beide Kräfte gemeinsam, und für die Salzmenge,

die in Wirklichkeit in der Zeit $dz$ durch den Querschnitt wandert, finden wir demgemäss

$$dS = -Uqdz\left(\frac{dp}{dx} + c\frac{dP}{dx}\right) = -Vqdz\left(\frac{dp}{dx} - c\frac{dP}{dx}\right)$$

oder nach Eliminirung von $\frac{dP}{dx}$

$$dS = -\frac{2UV}{U+V}q\frac{dp}{dx}dz.$$

Nun ist nach den Gesetzen des osmotischen Drucks (S. 148)

$$p = cRT,$$

indem $c$ seiner Definition nach gleich dem reziproken Werth des Volumens der Lösung ist, das eine g-Mol. enthält. Führen wir dies ein, so wird

$$dS = -\frac{2UV}{U+V}RTq\frac{dc}{dx}dz.$$

Der Vergleich dieser Formel mit der auf S. 157 erhaltenen lehrt, dass

$$D = \frac{2UV}{U+V}RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

den **Diffusionskoefficienten des Elektrolyten** bedeutet.

Von $U$ und $V$ wissen wir bereits (S. 354), dass sie den Ionenbeweglichkeiten $u$ und $v$ proportional sind

$$u = FU \text{ und } v = FV \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Der Werth des Proportionalitätsfaktors $F$ hängt von den gewählten Maasseinheiten ab; seinen Absolutwerth berechnen wir aus der S. 354 abgeleiteten Gleichung von Kohlrausch, in der für einen völlig dissociirten Elektrolyten $\alpha = 1$ zu setzen ist,

$$k = cF(U+V);$$

drücken wir alle Grössen in dem gleichen Maasssystem aus, so wird $F$ natürlich $= 1$. Als solches wählen wir zweckmässig das in der Physik übliche $cgs$-System [1]).

Um die **Leitfähigkeit** $k$ in diesem Maasse zu erhalten, müssen wir sie mit der absoluten Leitfähigkeit des Quecksilbers $\mu$ multipliziren. Die Einheit der **Ionenkoncentration** ferner ist offenbar diejenige, welche im Kubikcentimeter die an die Ionen gebundene Elektricitätsmenge $\pm$ eins enthält; wenn also $\nu$-Aequivalente eines positiven Ions die Einheit der Elektricitätsmenge gebunden halten, so sind im Liter $\frac{c}{\nu}$, im Kubikcentimeter also $\frac{c}{1000\,\nu}$ Einheiten positiver Elektricität und natürlich ebensoviel negative Elektricität enthalten. Wir finden also

[1]) Siehe darüber die Lehrbücher der Physik, z. B. Kohlrausch, Prakt. Physik, Leipzig 1896, Anhang.

$$k\mu = (U + V)\,\frac{c}{1000\,\nu}$$

oder nach Einführung des molekularen Leitungsvermögens (S. 354)

$$U + V = 1000\,\lambda\mu\nu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Nun ist der Widerstand einer Säule Quecksilber, die 1 m lang ist und einen Querschnitt von 1 mm² besitzt, den sogenannten Ohmbestimmungen zufolge $\frac{10^9}{1,063}$ absolute Einheiten, der spezifische Widerstand $\frac{1}{\mu}$ dieses Metalls, d. h. derjenige einer Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt somit

$$\frac{1}{\mu} = \frac{10^5}{1,063}.$$

Ferner fand Kohlrausch, dass die Elektricitätsmenge Eins im absoluten Maasse 0,01118 g Silber, also $\frac{0,01118}{108} = 1,035 \times 10^{-4}$ g-Aequivalente zur elektrolytischen Abscheidung bringt, welche Zahl den Werth von $\nu$ angiebt

$$\nu = 1,035 \times 10^{-4}.$$

Somit wird

$$U + V = 1000\,\lambda\; 1,035 \times 1,063 \times 10^{-9} = 1,100\,\lambda \times 10^{-6}$$

oder nach S. 354

$$U = 1,1\,u \times 10^{-6}\,;\; V = 1,1\,v \times 10^{-6} \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Dieses sind die bereits 1879 von Kohlrausch[1]) berechneten absoluten Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen sich bewegen, wenn auf sie die Kraft 1 wirkt, d. h. wenn z. B. in einem vom Strom durchflossenen Elektrolyten pro Centimeter das Gefälle des Potentials 1 beträgt. Beträgt das Potentialgefälle $10^8 = 1$ Volt (konventionelle Einheit der elektromotorischen Kraft, so erhält man die Geschwindigkeiten

$$U' = 110\,u,\;\; V' = 110\,v.$$

Denken wir uns also z. B. den elektrolytischen Trog S. 344 verbunden mit den Polen eines Daniellelements, dessen elektromotorische Kraft 1,11 Volt beträgt, und machen wir den Abstand der Polplatten = 1,11 cm, so haben wir ein Gefälle von 1 Volt (falls wir von dem inneren Widerstande des Elements und von Polarisation an den Elektroden absehen dürfen); ist der Trog mit verdünnter Salzsäure beschickt, so berechnet sich nach den S. 355 verzeichneten Werthen von $u$ und $v$

$$U' = 0,00318,\;\; V' = 0,00068\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

[1]) Wied. Ann. **6.** 160 (1879).

Man sieht also, dass diese durch den Strom gerichteten Geschwindigkeiten sehr klein sind im Verhältniss zu der ungeordneten Geschwindigkeit der hin- und herfahrenden Moleküle, die wir S. 240 zur Erklärung des osmotischen Druckes einführten und die das Maass der Temperatur im Sinne der kinetischen Theorie bildet. Der Zuwachs der lebendigen Kraft, den die Ionen durch den Strom erfahren, ist also äusserst geringfügig, und die Arbeit, die der Strom leistet, wird so gut wie vollständig zur Ueberwindung der Reibung, d. h. zur Entwicklung Joule'scher Wärme verbraucht.

Bei gefärbten Ionen (z. B. Anion des übermangansauren Kalis) lässt sich nach einer von O. Lodge 1887 geäusserten Idee mit Hülfe eines U-förmigen Apparats (beschrieben von mir Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 308, 1897) die Wanderung nicht nur dem Auge deutlich sichtbar machen, sondern es lassen sich auch die oben berechneten absoluten Ionengeschwindigkeiten in der Vorlesung mit ziemlicher Genauigkeit messen.

Führen wir in die für den Diffusionskoefficienten abgeleitete Gleichung (1) die Werthe von $U$ und $V$ ein nach Gleichung (3) und (4), so wird

$$D = \frac{2uv}{u+v} \,.\, 1000\,\mu\nu RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

es erübrigt nur noch, die Gaskonstante $R$ in dem gleichen Maasssystem auszudrücken, d. h. bei ihrer Auswerthung als Einheit des Volumens den Kubikcentimeter und als Einheit der Ionenmenge diejenige zu wählen, die die Elektricitätsmenge 1 enthält; nun beträgt der Druck in einem Raume, der pro Kubikcentimeter jene Ionenmenge enthält, nach S. 43 bei $T = 273$

$$22420\,\nu \text{ Atm.} = 22420 \times 981000 \times 1{,}033\,\nu \text{ abs. Einh.}$$

und es wird somit im $cgs$-System:

$$RT = 2{,}351 \frac{T}{273} \times 10^6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Führen wir dies in (5) ein, so erhalten wir den Diffusionskoefficienten im absoluten Maasse, d. h. die Salzmenge, die in der Sekunde durch den Querschnitt eines Quadratcentimeters wandert, wenn pro Centimeter das Gefälle der Koncentration 1 ist; in welchem Maasse wir die Salzmenge ausdrücken, ist gleichgültig, wenn wir nur die Koncentration (= Salzmenge $\times$ cm$^{-3}$) in gleichem Maasse messen: allein wir müssen beachten, dass den in der Litteratur mitgetheilten Zahlenwerthen des Diffusionskoefficienten als Einheit der Zeit der Tag zu Grunde liegt, und es muss noch der Faktor $8{,}64 \times 10^4$ (Zahl Sekunden des Tages) hinzutreten, um den Diffusionskoefficienten $D$ ausgedrückt im üblichen Maasssystem zu erhalten:

$$D = \frac{2uv}{u+v}\, 1000\,\mu\nu \,.\, 2{,}351 \,.\, \frac{T}{273} \times 10^6 \,.\, 8{,}64 \times 10^4 \quad . \quad (7)$$

oder vereinfacht und für $T = 273 + 18$ umgerechnet

$$D = 0{,}0477 \times 10^7 \frac{uv}{u+v} [1 + 0{,}0034\,(t - 18)] \quad . \quad . \quad (8)$$

Der Temperaturkoefficient berechnet sich für 18° theoretisch aus dem der Ionenbeweglichkeiten und dem des osmotischen Drucks in völliger Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu 0,024 bei Basen und Säuren und zu 0,026 bei Neutralsalzen; folgende Tabelle enthält die auf 18° umgerechneten Beobachtungen Scheffer's[1]) und die aus den Ionenbeweglichkeiten $u$ und $v$ nach Gleichung (8) theoretisch berechneten Werthe:

| Substanz | *D* beob. | *D* theor. | Substanz | *D* beob. | *D* theor. |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCl$ . . . . | 2,30 | 2,43 | $NaNO_3$ . . | 1,03 | 1,13 |
| $HNO_3$ . . . | 2,22 | 2,26 | $NaCOOH$ . . | 0,95 | 1,02 |
| $KOH$ . . . | 1,85 | 2,07 | $NaCH_3COO$ . | 0,78 | 0,88 |
| $NaOH$ . . . | 1,40 | 1,55 | $NH_4Cl$ . . . | 1,33 | 1,44 |
| $NaCl$ . . . | 1,11 | 1,18 | $KNO_3$ . . . | 1,30 | 1,39 |

Wenn man bedenkt, dass die Daten zur theoretischen Berechnung des Diffusionskoefficienten den Gasgesetzen und elektrischen Messungen entnommen, dass also Kapitel der Physik mit einander in Beziehung gebracht sind, zwischen denen man zuvor einen Zusammenhang kaum vermuthet hatte, so wird man den Grad der Uebereinstimmung überraschend finden. Uebrigens erklärt sich der Umstand, dass die berechneten Werthe in der Regel grösser sind als die beobachteten, zum Theil aus der nicht vollkommenen Dissociation, indem die nicht dissociirten Moleküle langsamer diffundiren als die freien Ionen.

Mit besonderer Genauigkeit sind Messungen von Diffusionskoefficienten kürzlich von Kawalki[2]) ausgeführt worden; dieser Beobachter fand in einer Reihe von Versuchen den Diffusionskoefficienten von Natriumacetat bei 12° zu

0,673, 0,668, 0,673, 0,667, 0,668, 0,666, Mittel 0,669,

während die Koncentration von 3 bis 0,5% variirte. Im Einklang mit der Theorie ist der Diffusionskoefficient sehr verdünnter Lösungen von der Koncentration unabhängig.

Auch die Theorie der Diffusion von Salzgemischen lässt sich vollständig entwickeln; die Erfahrung bestätigt auch hier die Forderungen der Theorie, wie bereits von mir (1888) angedeutet und hierauf eingehend von Arrhenius durch eine Reihe von Versuchen gezeigt wurde (Zeitschr. physik. Chem. **10.** 51, 1892; vgl. ferner die interessante Studie von U. Behn, Wied. Ann. **61.** 54, 1897).

Messen wir molekulares Leitungsvermögen, Ionenbeweglichkeiten, Diffusionskoefficienten und Gaskonstante nach einem konsequent durchgeführten Maasssystem, so wird einfach

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 390 (1888).
[2]) Wied. Ann. **59.** 637 (1896).

$$\lambda = U + V$$

und nach (5)

$$\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{V}\right)\frac{1}{RT}.$$

Während also das molekulare Leitungsvermögen einfach die Summe der Ionenbeweglichkeiten beträgt, ist der reziproke Werth des Diffusionskoefficienten proportional der Summe der reziproken Werthe der Beweglichkeiten, also ebenfalls eine additive Eigenschaft.

**Reibung der Ionen.** Aus den S. 360 gefundenen Beweglichkeiten der Ionen lassen sich auch ihre Reibungen im absoluten Maass berechnen; da die Geschwindigkeiten, die die Ionen annehmen, wenn auf $\nu$-Aequivalente die Kraft 1 wirkt, nach Gleichung (4)

$$U = 1{,}1\,u \times 10^{-6}, \text{ bezw. } V = 1{,}1\,v \times 10^{-6}$$

betragen, so muss pro $\nu$-Aequivalente die Kraft

$$\frac{1}{1{,}1\,u \times 10^{-6}}, \text{ bezw. } \frac{1}{1{,}1\,v \times 10^{-6}} \text{ abs. Einh.},$$

oder pro g-Ion die Kraft

$$K = \frac{1}{1{,}1\,u \times 10^{-6} \,.\, 981000\,\nu} = \frac{0{,}892}{u}, \text{ bezw. } \frac{0{,}892}{v} \times 10^{4}\,\text{kg} \quad (9)$$

wirken, damit die Ionen sich mit der Geschwindigkeit $1\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ bewegen (Kohlrausch).

Auf einen Nichtelektrolyten können wir die gleichen Formeln, wie auf ein Salz anwenden, wenn wir $u = v$ setzen, und es berechnet sich seine Beweglichkeit nach Gleichung (8):

$$u = \frac{D}{0{,}0237} \times 10^{-7}\,[1 + 0{,}0034\,(t - 18)]$$

und mit Berücksichtigung von (9)

$$K = \frac{1{,}99}{D}\,(t + 0{,}00367\,t) \times 10^{9}\,\text{kg} \quad . \; . \; . \quad (10)$$

Wir wollen Gleichung (9) und (10) dazu benützen, um für ein Ion und ein elektrisch neutrales Molekül von jedenfalls nahestehendem molekularem Bau den Reibungswiderstand zu berechnen. Die Leitfähigkeit $v$ des Ions der Kapronsäure, $H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$, beträgt bei 10° $17 \times 10^{-7}$, und somit die Kraft in Kilogramm, die erforderlich, um ihm eine Geschwindigkeit von $1\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ zu verleihen, nach (9)

$$K = 5{,}2 \times 10^{9}.$$

Aus der bei der gleichen Temperatur gemessenen Diffusionskonstanten (0,38) des Mannits ($C_6H_{14}O_6$) berechnen wir nach Gleichung (10)

$$K = 5{,}5 \times 10^9.$$

Dass diese Reibungswiderstände sich so nahe gleich ergeben, trotzdem sie auf ganz verschiedenen Wegen gefunden sind, kann als ein neuer Beweis dafür gelten, dass die vorstehenden Entwicklungen sich auf einer sicheren Basis bewegen. — Eine Reihe ähnlicher Vergleiche findet man in nachfolgender Tabelle[1]):

| Anion bezw. Kation der | Mol.-Gew. | $v$ bezw. $u.10^7$ | $K.10^{-9}$ | Diffundirende Substanz | Mol.-Gew. | $D$ | $K.10^{-9}$ | Temperatur |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Essigsäure . . . | 59 | 3,3 | 2,7 | Essigsäure . | 60 | 0,90 | 2,4 | 18 |
| Weinsäure . . | 149 | 28 | 3,2 | | | | | |
| Traubensäure . | 149 | 28 | 3,2 | Weinsäure . | 150 | 0,50 | 4,2 | 18 |
| Isobutylschwefelsäure . . . . | 153 | 27 | 3,3 | Traubensäure | 150 | 0,52 | 4,1 | 18 |
| Ammoniumion . | 18 | 60 | 1,5 | Ammoniak . | 17 | 1,64 | 1,3 | 19 |

**Andere Lösungsmittel.** Die bei Wasser im ausgesprochensten Maasse vorhandene Fähigkeit, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten und so elektrolytisch gut leitende Lösungen zu liefern, trifft man zwar auch bei anderen Lösungsmitteln, jedoch meistens nur in äusserst geringem Maasse und fast nirgends dem Wasser vergleichbar, an.

Zu beachten ist jedoch, dass die elektrolytische Leitfähigkeit ausser von der Zahl der Ionen, d. h. dem Grade der Dissociation, nach S. 354 auch von ihren Beweglichkeiten abhängt. Nach den Entwicklungen der vorstehenden Seiten ist auch die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit ein Maass hierfür; diese Bemerkung ist wichtig, weil man bei schwach dissociirenden Lösungsmitteln weder $\lambda\infty$ direkt bestimmen, noch $\alpha$ wegen seiner Kleinheit aus Gefrierpunktsmessungen ableiten kann, also um in der Gleichung

$$k = \alpha c\,(u + v)$$

$\alpha$ und $\lambda\infty = u + v$ einzeln bestimmen zu können, geradezu auf die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit angewiesen ist. Immerhin haben aber die bisherigen Messungen so viel ergeben, dass die Ionenbeweglichkeiten, wenn sie auch von Lösungsmittel zu Lösungsmittel beträchtlich variiren (z. B. fand Kawalki[2]) die Beweglichkeiten einer grossen Anzahl Ionen in Alkohol 0,34 mal so gross als in Wasser), so doch wenigstens der Grössenordnung nach ungeändert bleibt, so dass wir in der Leitfähigkeit gelöster Substanzen ein annäherndes Maass der dissociirenden Kraft des betreffenden Lösungsmittels besitzen.

[1]) Euler, Wied. Ann. Jubelband, S. 273 (1897).
[2]) Wied. Ann. **52.** 300 (1894).

Ueber die Fähigkeit der Lösungsmittel, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten, können wir folgende Betrachtung anstellen[1]). Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissociation überhaupt; es wirken jene Kräfte natürlich dahin, dass eine Vereinigung zum elektrisch neutralen Molekül stattfindet. Man muss also annehmen, dass anderweitige Wirkungen, deren Natur uns noch unbekannt ist (vielleicht die kinetische Energie der Komponenten des Moleküls), auf Trennung hinarbeiten, und dass aus der Konkurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden Ursachen das Dissociationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man die elektrostatischen Kräfte, so muss demnach die elektrolytische Dissociation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, dass zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je grösser die Dielektricitätskonstante (S. 303) des Mediums ist, in dem sie sich befinden, und daraus folgt, dass ceteris paribus die elektrolytische Dissociation um so stärker sein muss, je grösser die Dielektricitätskonstante des Mediums ist, in dem die Ionen gelöst sind. Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestätigung obiger Vermuthung:

| Medium | Dielektricitäts-konstante | Elektrolytische Dissociation |
|---|---|---|
| Gasraum . . | 1,0 | Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur. |
| Benzol . . . | 2,3 | Aeusserst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen lässt auf spurenweise Dissociation schliessen. |
| Aether . . . | 4,1 | Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte. |
| Alkohol . . . | 25 | Ziemlich starke Dissociation. |
| Ameisensäure . | 62 | Starke Dissociation gelöster Salze. |
| Wasser . . . | 80 | Sehr starke Dissociation. |

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels ausser Zweifel; doch ist nicht zu vergessen, dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse als möglich sich vorhersehen lassen, insbesondere wir nichts darüber aussagen können, inwieweit die auf Trennung der Ionen hinarbeitenden Wirkungen mit der Natur des Mediums variiren.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Ameisensäure als Lösungsmittel, das Zanninovich-Tessarin (Zeitschr. physik. Chem. **21.** 35, 1896) eingehend untersucht hat. Salze, wie NaCl, KBr etc., sind in diesem Lösungsmittel nicht viel weniger als in Wasser dissociirt, wie übereinstimmend Messungen der

[1]) Nernst, Zeitschr. physik Chem. **13.** 531 (1894).

Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung zeigten; Chlorwasserstoff hingegen leitet fast gar nicht und besteht zudem grossentheils aus Doppelmolekülen; ebenso leitet Trichloressigsäure, die in Wasser weitgehend dissociirt ist, in Ameisensäure bei normalem Molekulargewicht fast gar nicht. Es zeigt dies besonders deutlich, dass, wie a priori zu erwarten war, neben dem zweifellos vorhandenen Einfluss der Dielektricitätskonstante noch andere spezifische Einflüsse sich geltend machen. Wahrscheinlich steht hier in erster Linie eine Association der Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels. — Methylalkohol als Lösungsmittel untersuchten eingehend Carrara (Zeitschr. physik. Chem. **19.** 699, 1896), ferner Zelinsky und Krapiwin (Ibid. **21.** 35, 1896), Aceton St. v. Laszczynski (Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 55. 214, 1895) und Carrara (Gaz. chim. **27.** [1] 207, 1897); wegen weiterer Litteratur auf diesem interessanten Gebiete vgl. Jahrbuch der Elektrochemie seit 1895 (Halle bei W. Knapp).

Erwähnung verdient, dass die Lösungsmittel mit starker dissociirender Kraft gleichzeitig solche sind, die zu Polymerisation im flüssigen Zustande (S. 263 u. 314) neigen (Dutoit u. Aston, Compt. rend. **125.** 240, 1897). Dieser Umstand spricht offenbar zu Gunsten der Annahme, dass die elektrolytische Dissociation durch Association der freien Ionen an die Moleküle des Lösungsmittels befördert wird, eine um so plausiblere Annahme, als, wie wir S. 348 sahen, die Ionen sehr leicht geneigt sind, Molekülverbindungen einzugehen.

Hiermit scheint dann fernerhin die Thatsache in Beziehung zu stehen, auf die besonders F. Kohlrausch (Pogg. Ann. **159.** 270, 1875) hingewiesen hat, dass wir bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leitende reine Flüssigkeiten nicht kennen, dass also erst in Mischungen die elektrolytische Leitung in den Vordergrund tritt.

**Glühende Gase.** Neuerdings hat Arrhenius [1]) auf Grund eigener Versuche die Ansicht entwickelt, dass auch die schon früher wiederholt untersuchte Leitfähigkeit glühender Gase eine elektrolytische und daher durch die Gegenwart freier Ionen bedingte sei. Es wurde die Flamme eines Bunsenbrenners mittels eines Zerstäubers mit einem Gemisch von Luft und kleinen Tröpfchen verschiedener Salzlösungen gespeist und so auf einen konstant bleibenden und wenigstens annähernd messbaren Salzgehalt gebracht; letzterer war natürlich der Koncentration der angewandten Lösung proportional und wurde durch photometrische Messung im absoluten Maasse bestimmt. Indem die Intensität eines durch zwei in die Flamme gestellte Platinelektroden geschickten galvanischen Stromes gemessen wurde, konnte das Leitungsvermögen des glühenden Salzdampfes bestimmt werden; die salzfreie Flamme leitet nur unmerklich. Bei allen Alkalisalzen war das Leitungsvermögen nahe der Quadratwurzel aus dem Gehalte proportional und unabhängig von der Natur des negativen Bestandtheils des Salzes, indem z. B. alle Kalisalze bei äquivalenten Koncentrationen gleich gut leiteten. Mit dem Atomgewichte stieg die Leitfähigkeit des Alkalimetalles. Mischungen von Kalium- und Natriumsalzdämpfen zeigten eine Leitungsfähigkeit, wie sie sich für Mischungen zweier Elektrolyte in wässeriger Lösung berechnen lässt. Säuren und Ammoniumsalze leiteten nicht merkbar; bei den Salzen der Schwermetalle zeigte sich nur spurenweise Leitfähigkeit. Das Verhalten der Erdalkalien war ein viel kompliziiteres.

Die Reaktion, welche zur Bildung freier Ionen führt, besteht nach

---

[1]) Wied. Ann. **42.** 18 (1891).

Arrhenius in einer Einwirkung des Wasserdampfes der Flamme auf das Alkalisalz, welche z. B. nach dem Schema

$$KCl + H_2O = HCl + KOH$$

vor sicht geht; das gebildete Hydroxyl spaltet sich sodann zu einem geringen Bruchtheile in die Ionen:

$$KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{O}H.$$

Da der direkten Beobachtung zufolge die entstandene Säure in der Flamme nicht leitet, so folgt aus dieser Anschauung unmittelbar das experimentell gefundene und im ersten Augenblick sehr überraschende Resultat, dass Salze mit gleichem positiven Ion in äquivalenten Koncentrationen gleich gut leiten. Auch eine Anzahl anderer Erscheinungen, wie insbesondere der Umstand, dass das Leitungsvermögen proportional der Quadratwurzel der Koncentration ansteigt, findet in obiger Anschauung ihre Erklärung; alle schwach dissociirten Elektrolyte zeigen, wie wir im dritten Buche sehen werden, ein solches Verhalten.

Die Fortbildung der Theorie nach dieser Seite hin verdient die höchste Beachtung; sie wird vielleicht die Brücke bilden, die von den Anschauungen über die elektrisch geladenen Ionen zu denen der elektromagnetischen Lichttheorie zu führen vermag.

**Historische Bemerkung.** Die Idee der elektrolytischen Dissociation, die auf so verschiedenartige Gebiete der Physik und Chemie befruchtend und umgestaltend gewirkt hat, besitzt wie jede derartige Entdeckung ihre Vorgeschichte. Im Jahre 1857 entwickelte Clausius [1]) bereits aus den Gesetzen der elektrolytischen Leitung die Anschauung, dass in einem derartigen Leiter freie Ionen mindestens eine spurenweise und zeitweilige Existenz führen müssen. Von ähnlichen Gesichtspunkten geleitet kam 1880 H. v. Helmholtz [2]) zu einer gleichen Anschauung. „Da die schwächsten vertheilenden elektrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektricität im Inneren von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstossungskräfte.“ In diesem Satze hat Helmholtz den Grundgedanken der Theorie der elektrolytischen Dissociation bereits mit grosser Klarheit ausgesprochen. Allein die Idee blieb bis in das letzte Decennium latent, indem sie nicht zu irgendwie bedeutungsvollen Schlüssen benützt wurde. Als der eigentliche Vater jener Theorie muss demnach Arrhenius (1887) gelten, der einerseits die Natur und Zahl der Ionen zu bestimmen lehrte und andrerseits die Fruchtbarkeit der Theorie durch eine Reihe von Anwendungen in ein helles Licht brachte [3]).

---

[1]) Pogg. Ann. **101.** 338 (1857).
[2]) Wied. Ann. **11.** 737 (1880).
[3]) Siehe Zeitschr. physik. Chem. von 1887 an; vgl. auch ibid. **9.** 330 (1892).

VIII. Kapitel.

## Die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen.

**Nothwendigkeit des additiven Verhaltens.** Eine hinreichend verdünnte Salzlösung enthält den Elektrolyten im Zustande vollständiger Dissociation; der gelöste Stoff ist also ein Gemisch verschiedenartiger Moleküle, nämlich der Ionen. Nun ist es eine allgemeine Erfahrung, dass in einer verdünnten Lösung, gerade so wie es bei einem Gasgemische (S. 100) der Fall ist, jede Komponente ihre Eigenschaften unverändert beibehält, und dass man also die Eigenschaften des Gemisches angeben kann, wenn man die der einzelnen Komponenten kennt. Hieraus fliesst dann unmittelbar der fundamentale Satz, dass die Eigenschaften einer Salzlösung aus denen der freien Ionen sich additiv zusammensetzen.

Da auch dieser einfache Satz, den wir in seiner Anwendung auf die elektrische Leitfähigkeit bereits im vorigen Kapitel bestätigt gefunden haben, in auffallender Weise Missdeutungen erfahren hat, so sei ausdrücklich vor einigen irrthümlichen Anwendungen gewarnt. Der Satz setzt einen vollständig dissociirten Elektrolyten voraus; wie die Verhältnisse in dem Falle liegen, dass die Dissociation nur unvollständig ist, darüber lässt sich a priori gar nichts sagen. Er kann unter Umständen auch für nicht vollständig dissociirte Elektrolyte gelten und zwar wird dies offenbar in allen Fällen zutreffen, in denen die betreffende Eigenschaft sich nicht bei dem Zusammentritte der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül ändert. Wie weit dies im gegebenen Falle zutrifft, hängt augenscheinlich davon ab, ob die betreffende Eigenschaft ausgesprochen additiv ist, oder nicht. Ein Grund, das oben abgeleitete Gesetz zu verwerfen, weil es bisweilen (z. B. bei der Lichtabsorption) auch da gelte, wo es nicht nothwendig zu gelten braucht, liegt natürlich hierin nicht.

**Dichte von Salzlösungen.** Fügt man zu Wasser ein bei der Lösung elektrolytisch sich vollkommen dissociirendes Salz, so wird die hierdurch erzeugte Volumänderung sich additiv zusammensetzen aus der von den einzelnen Ionen des Salzes hervorgebrachten, und es wird somit letztere eine additive Eigenschaft der Ionen sein. Das Gleiche kann auch für wenig dissociirte Salze der Fall sein (wenn z. B. die elektrolytische Dissociation mit keiner Volumänderung verbunden ist), aber es ist hier nicht mehr mit Nothwendigkeit zu erwarten. Es war übrigens bisher nicht möglich anzugeben, mit welchem Betrage jedes einzelne Ion an der beobachteten Volumänderung bebetheiligt ist.

Bezeichnen wir die Dichte einer Lösung, die auf $m$ g Wasser ein Mol Salz vom Molekulargewichte $M$ enthält, mit $s$ und die des reinen

Wassers bei der gleichen Temperatur mit $s_0$, so berechnet sich die durch Auflösung jener Salzmenge erzeugte Volumänderung zu

$$\Delta v = \frac{M + m}{s} - \frac{m}{s_0};$$

die folgende Tabelle enthält einige aus verdünnten Lösungen berechnete Werte jener Volumänderung[1]):

| I | Diff. | II | Diff. | Diff. I—II |
|---|---|---|---|---|
| KCl = 26,7 | | NaCl = 17,7 | | 9,0 |
| | 8,4 | | 9,0 | |
| KBr = 35,1 | | NaBr = 26,7 | | 8,4 |
| | 10,3 | | 9,4 | |
| KJ = 45,4 | | NaJ = 36,1 | | 9,3 |

Diese Werthe sind bis auf mindestens eine Einheit unsicher; innerhalb dieser Beobachtungsfehler bewährt sich der obige Satz, wie die jeweilige Konstanz der Differenzen Br—Cl, J—Br, K—Na beweist.

Die Volumänderung $\Delta v$ ist häufig nicht mehr additiv, wenn es sich um sehr schwach dissociirte Stoffe handelt:

| | | |
|---|---|---|
| KAc = 50,6 | NaAc = 40,0 | HAc = 51,1 |
| KCl = 26,7 | NaCl = 17,7 | HCl = 17,4 |
| Diff. = 23,9 | 22,3 | 33,7 |

Die Differenzen entsprechen dem Unterschiede zwischen der durch Ac (= Essigsäureradikal) und durch Cl erzeugten Volumzunahme; sie ist gleich, wenn man sie aus den beiden weitgehend dissociirten Salzen berechnet, hat aber einen ganz anderen Werth, wenn man die stark dissociirte Salzsäure mit der schwach dissociirten Essigsäure vergleicht. Bei sehr starker Verdünnung ist auch Essigsäure weitgehend dissociirt; dann würde sich hiernach ihr $\Delta v$ auf ca. 40,5 vermindern müssen.

Sehr bemerkenswerth ist die Erscheinung, dass die $\Delta v$-Werthe bei elektrolytisch dissociirten Stoffen ganz auffallend klein sind, indem sie erheblich unterhalb des Molekularvolums im festen Zustande bleiben, ja in einigen Fällen (z. B. beim Natriumcarbonat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat) sogar negativ werden. Daher findet man denn auch, wie es scheint durchgängig, dass mit zunehmender Ionenspaltung $\Delta v$ eine deutliche Tendenz zur Abnahme verräth, wie es besonders auffallend aus den S. 291 erwähnten genauen Messungen von Kohlrausch und Hallwachs hervorgeht. Die bisher beobachteten Thatsachen lassen sich am einfachsten so deuten, dass das Lösungsmittel Wasser in Folge der Gegenwart freier Ionen eine starke Kontraktion erfährt.

[1]) J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 3. 1 (1892).

Es ist von Interesse, dass eine solche Kontraktion sich aus den elektrischen Ladungen der Ionen vorhersehen lässt; jede elektrische Flüssigkeit muss nämlich ihr Volum verringern, wenn (wie wohl stets der Fall) ihre Dielektricitätskonstante durch Druck zunimmt. Es liegt daher nahe, die oben erwähnte Kontraktion des Wassers durch gelöste Elektrolyte als durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen zu erklären [1]).

Wenn die oben definirte Volumänderung $\Delta v$ eine additive Eigenschaft ist, so kann das Gleiche aus Gründen algebraischer Natur natürlich nicht mehr streng für die Aenderungen des spezifischen Gewichts der Fall sein; wohl aber wird dies angenähert stattfinden müssen, weil die Dichteänderungen immerhin nur einen kleinen Betrag der Gesammtdichte erreichen. In der That findet man, dass z. B. die Dichten normaler Lösungen von Na- und K-Verbindungen mit gemeinsamem negativem Bestandtheil eine konstante Differenz aufweisen; da nun ferner die Aenderungen der Dichte nahe proportional dem Gehalte erfolgen, so muss jene Differenz ebenfalls dem Gehalte proportional sein.

Man kann von diesen Gesetzmässigkeiten Gebrauch machen, um aus wenigen empirisch zu bestimmenden Daten die Dichte einer beliebigen Lösung eines Salzes mit den Ionen $A$ und $B$ zu berechnen [2]). Bezeichnet man die Dichte einer $\mu$-fach normalen Chlorammoniumlösung, die man als Ausgangspunkt wählt mit $D_\mu$ und mit $a$ und $b$ die Differenzen, welche zwischen der Dichte einer normalen Chlorammoniumlösung und derjenigen einer normalen ACl- bezw. $NH_4B$-Lösung besteht, so berechnet sich die Dichte $d$ einer $\mu$-fach normalen AB-Lösung nach der Formel

$$d = D_\mu + \mu\,(a + b).$$

Die empirisch zu bestimmenden Konstanten $a$ und $b$ nennt man die Moduln der betreffenden Ionen. In den folgenden Tabellen befinden sich die Dichten der Chlorammoniumlösungen und die Moduln einer Anzahl Ionen aufgeführt [3]). Sämmtliche Zahlen beziehen sich auf 15°.

| $\mu$ | Dichten von $NH_4Cl$-Lösungen |
|---|---|
| 1 | 1,0157 |
| 2 | 1,0308 |
| 3 | 1,0451 |
| 4 | 1,0587 |
| 5 | 1,0728 |

[1]) Drude u. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 79 (1894).
[2]) Valson, Compt. rend. **73.** 441 (1871) und **77.** 806 (1873).
[3]) Bender, Wied. Ann. **20.** 560 (1883).

Moduln in $^1/_{10000}$ Einheiten.

$NH_4 = 0$, $K = 289$, $Na = 238$, $L = 78$, $\frac{1}{2} Ba = 735$, $\frac{1}{2} Sr = 500$, $\frac{1}{2} Ca = 280$, $\frac{1}{2} Mg = 210$, $\frac{1}{2} Mn = 356$, $\frac{1}{2} Zn = 410$, $\frac{1}{2} Cd = 606$, $\frac{1}{2} Pb = 1087$, $\frac{1}{2} Cu = 434$, $\frac{1}{2} Ag = 1061$.

$Cl = 0$, $Br = 373$, $J = 733$, $NO_3 = 163$, $\frac{1}{2} SO_4 = 206$, $C_2H_3O_2 = -15$.

So berechnet sich die Dichte einer dreifach normalen $Sr(NO_3)_2$-Lösung, die also 1,5 g-Moleküle im Liter enthält, zu

$$d = 1{,}0451 + 0{,}0003\,(500 + 163) = 1{,}2440,$$

während die direkte Bestimmung 1,2422 lieferte. Bisweilen erreichen die Differenzen allerdings einen bedeutend höheren Betrag.

**Brechungsvermögen von Salzlösungen.** Aus denselben Gründen, aus denen die Aenderung des Volumens durch Salzzusatz eine additive Eigenschaft der Ionen sein musste, wird das Gleiche auch von den Aenderungen des spezifischen Brechungsvermögens zu erwarten sein; thatsächlich findet man denn auch, dass das molekulare Brechungsvermögen der in wässeriger Lösung befindlichen Salze eine additive Eigenschaft ist, wenn dieselben vollständig oder wenigstens zum grossen Theile in die freien Ionen zerfallen sind, dass dies aber aufhören kann (natürlich nicht nothwendig aufhören muss), wenn die elektrolytische Dissociation nur geringfügig ist. So konstatirte bereits Gladstone[1]), dass die molekularen spezifischen Brechungsvermögen gleichnamiger K- und Na-Verbindungen eine ziemlich konstante Differenz aufweisen; wie Le Blanc[2]) eingehend nachgewiesen hat, gilt dasselbe von dem Unterschiede der spezifischen Brechungsvermögen von Säuren und ihren Na-Salzen, sofern die ersteren weitgehend dissociirt sind, nicht aber, sobald die Ionenspaltung nur eine geringfügige ist, d. h. es haben gebundener und elektrolytisch abgespaltener Wasserstoff eine merklich verschiedene Atomrefraktion. Ein Weg, um die spezifische Brechung der einzelnen Ionen zu bestimmen, hat sich bisher ebenso wenig auffinden lassen, als die Ermittlung des Betrages, um welchen jedes einzelne Ion das spezifische Volum des Wassers ändert, bisher möglich war (vergl. S. 368).

Einfacher, aber weniger rationell ist es, anstatt mit dem spezifischen Brechungsvermögen mit dem Brechungsindex selber zu rechnen. Auch die Aenderung, welche der Brechungsindex des reinen Wassers durch Salzzusatz erfährt, wird sich wenigstens annähernd additiv zusammensetzen aus den durch die einzelnen Ionen erzeugten Aenderungen

[1]) Gladstone, Phil. Trans. 1868; Kanonnikoff, J. pr. Chem. [2] **31.** 339 (1885).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 553 (1889).

und man kann durch passend gewählte Zahlenwerthe oder Moduln der Ionen die Brechungskoefficienten von Salzlösungen in genau der gleichen Weise berechnen, wie es für die spezifischen Gewichte derselben möglich war (S. 370). Bezeichnet man mit $N_\mu$ den Brechungsindex einer KCl-Lösung vom Gehalte $\mu$ Aequivalente in einem Liter, so berechnet sich der Brechungsindex $n$ der Lösung eines Salzes von diesem Gehalte, dessen Ionen die Moduln $a$ und $b$ zukommen mögen, nach der Formel:

$$n = N_\mu + \mu\,(a + b).$$

Von Bender[1]) sind für die darüber stehenden Linien folgende für $t = 18^0$ gültige Brechungskoefficienten der KCl-Lösungen, die als Ausgangspunkte dienen, und Moduln gefunden worden:

| $\mu$ | $H_\alpha$ | $D$ | $H_\beta$ | $H_\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,3409 | 1,3428 | 1,3472 | 1,3505 |
| 2 | 1,3498 | 1,3518 | 1,3565 | 1,3600 |
| 3 | 1,3583 | 1,3603 | 1,3651 | 1,3689 |

Moduln in $^1/_{10000}$ Einheiten.

| | $H_\alpha$ | $D$ | $H_\beta$ | $H_\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| K | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Na | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $\frac{1}{2}$ Cd | 38 | — | 40 | 41 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Br | 37 | 38 | 41 | 43 |
| J | 111 | 114 | 123 | 131 |

So berechnet sich der Brechungskoefficient für eine doppelt normale NaBr-Lösung und die Linie $H_\alpha$ zu

$$n = 1{,}3498 + 0{,}0002\,(2 + 37) = 1{,}3576,$$

während der Versuch 1,3578 ergiebt. Häufig ist jedoch die Uebereinstimmung weniger gut.

**Lichtabsorption und Farbe.** Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt hier zu der Forderung, dass die Absorption eines vollständig dissociirten Elektrolyten sich additiv zusammensetzt aus der Absorption des positiven und derjenigen des

[1]) Wied. Ann. **39.** 89 (1890). Vgl. auch Valson, Jahresbericht für Chemie 1873, p. 135.

*negativen Bestandtheils*, und dass demgemäss die Farbe einer verdünnten Salzlösung von der Farbe der freien Ionen abhängt. Zu Gunsten dieses Satzes sprechen die bekannten Thatsachen, dass z. B. bei hinreichend kleinen Koncentrationen alle Chromate gelb, alle Kupfersalze blau und alle aus lauter farblosen Ionen, wie Cl, Br, J, $NO_3$, $SO_4$ u. s. w. und K, Na, Ba, Ca, $NH_4$ u. s. w. kombinirte Salze in wässeriger Lösung farblos sind; er ist ferner in neuerer Zeit wiederholt einer quantitativen Prüfung unterworfen worden. Insbesondere sind von *Ostwald*[1]) die Absorptionsspektra einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, des Fluoresceïns, Eosins, der Rosolsäure, des Anilinvioletts u. s. w. photographisch fixirt und so frei von jeglichen subjektiven Einflüssen einer sachlichen Prüfung allgemein zugänglich gemacht worden. Die der Abhandlung beigegebenen und unmittelbar nach den erhaltenen Negativen durch Lichtdruck hergestellten Abbildungen, welche die über einander, also möglichst gut vergleichbar, photographirten Spektren einer Anzahl verdünnter Lösungen von Salzen, die ein gefärbtes Ion enthalten, zur Darstellung bringen, sind eine schlagende Bestätigung der hier in Frage stehenden Schlussfolgerung der Dissociationstheorie; *die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigem Ion sind identisch.*

Fig. 30.

Die vorstehende Abbildung zeigt die Absorptionsspektren einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, die in äquivalenten, also gleich viel gefärbte Ionen enthaltenden Lösungen untersucht wurden; dieselben zeigen absolut identische Streifen in Gelb und Grün. Wenn man sich erinnert, wie gerade die Lichtabsorption (S. 328) selbst bei sehr geringfügigen Aenderungen im Bau des Moleküls sich ausser-

[1]) Abh. d. kgl. sächs. Akad. **18.** 281; Zeitschr. physik. Chem. **9.** 579 (1892). Vgl. ferner *Ewan*, Phil. Mag. [5] **33.** 317 (1892).

ordentlich zu ändern pflegt, so würde jener Befund im höchsten Maasse befremdlich sein, wenn nicht die Dissociationstheorie ihn aufs einfachste erklärte.

Wie sich das Spektrum bei dem Zusammentritt der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül ändert, darüber sind allgemeine Regeln noch nicht aufgefunden; die Aenderung ist z. B. verhältnissmässig klein, wenn man eine Kupfersulfatlösung verdünnt, und sie ist bereits an der Farbe sehr deutlich erkennbar, wenn man zu einer Kupferchloridlösung Wasser hinzufügt; die ursprünglich grünliche Lösung nimmt dann allmählich die blaue Farbe der Kupferionen an, ein recht anschaulicher und einfacher Versuch.

Natürlich kann aber dasselbe Ion, wenn es die Zahl seiner elektrischen Aequivalente wechselt, auch andere Farbe annehmen; so ist das dreiwerthige Eisenion (z. B. im $FeCl_3$) gelb, das zweiwerthige (z. B. im $FeSO_4$) grün gefärbt; ebenso ändert sich das Spektrum, wenn ein farbiges Ion mit anderen Stoffen ein neues Ion bildet, wie z. B. die negativen Ionen der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure wiederum andere Färbung besitzen als die freien Eisenionen.

**Natürliches Drehungsvermögen.** Salze, die ein optisch aktives Ion enthalten, müssen im Zustande völliger Dissociation in äquivalenten Lösungen gleiches Drehungsvermögen besitzen. Eine Bestätigung dieses Satzes liefern bereits einige Messungen von Landolt[1]); noch schlagender sind jedoch die Ergebnisse der neueren Untersuchungen von Oudemans[2]), der zur Aufstellung obigen Satzes rein empirisch gelangt war und ihn folgendermaassen formuliert hatte: Es zeigen in ihren Salzen Alkaloide unabhängig von der Natur der mit ihnen kombinirten Säure, optisch aktive Säuren unabhängig von der Natur des mit ihnen verbundenen Metalls gleiche Drehung bei äquivalenter Koncentration. So betrug die Molekularrotation folgender Salze der Chinasäure, gemessen an ca. $^1/_7$ normalen Lösungen, für

$$K = 48{,}8, \quad Na = 48{,}9, \quad NH_4 = 47{,}9, \quad Ba = 46{,}6, \quad Sr = 48{,}7, \quad Mg = 47{,}8,$$

war also sehr nahe gleich.

Auch das magnetische Drehungsvermögen ist eine additive Eigenschaft, wie aus den Untersuchungen Jahn's[3]) u. A. zu schliessen. Ferner sei noch erwähnt, dass nach den Untersuchungen G. Wiedemann's[4]) der Atommagnetismus von gelösten Salzen magnetischer Metalle unabhängig von der Natur der Säure sich ergiebt (vgl. auch

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **6.** 1073 (1873); W. Hartmann, ibid. **21.** 221 (1882).

[2]) Beibl. **9.** 635 (1885).

[3]) Wied. Ann. **43.** 280 (1891).

[4]) Vgl. Art. „Magnetismus“ in Ladenburg's Handwörterbuch **7** (1889).

S. 307), und dass auch die Fluorescenzerscheinungen sowohl Ionen wie elektrisch neutralen Molekülen zukommen können [1]).

**Systematik der Ioneneigenschaften.** Bei der Untersuchung einer beliebigen physikalischen Eigenschaft einer Salzlösung wird es sich zunächst darum handeln, sie auf eine additive Form zu bringen; dies ist gewöhnlich sehr einfach bei den sogenannten einseitigen Eigenschaften (S. 108), d. h. solchen, zu denen nur der gelöste Stoff, nicht das Lösungsmittel einen Beitrag liefert. Das Leitungsvermögen, die Farbe von in einem farblosen Lösungsmittel gelösten Stoffen sind z. B. einseitige Eigenschaften, nicht aber Dichte, Brechungsvermögen, innere Reibung und dergl., weil hier das Lösungsmittel einen Beitrag zur gemessenen Grösse liefert. In letzterem Falle muss zuvor die Aufgabe gelöst werden, die uns vorwiegend interessirende Wirkung zu bestimmen, welche der gelöste Stoff ausübt. Wie letzteres im Einzelnen zu geschehen hat, dafür haben wir in den vorstehenden Abschnitten mehrere Beispiele kennen gelernt.

Wenn es schliesslich gelungen ist, die betreffende Eigenschaft (unter Umständen durch Kombination mit einer zweiten, wie z. B. durch Kombination von Lichtbrechung mit Dichte) auf eine additive Form zu bringen, so entsteht die weitere Frage, welchen Beitrag jedes einzelne Ion zum beobachteten Werthe der Eigenschaft liefert. In einzelnen Fällen ist nur ein einziges Ion wirksam, wie bei den Salzen eines gefärbten oder eines optisch aktiven Radikals, das wir mit farblosen oder optisch inaktiven Radikalen kombiniren; dann beantwortet sich obige Frage natürlich von selbst. In anderen Fällen ist die Beantwortung dieser Frage noch nicht geglückt, wie z. B. bei der Volumzunahme, die Wasser durch Auflösung von Salzen erfährt; hingegen gelang die Zerlegung beim Leitungsvermögen und der Diffusionsfähigkeit, also bei denjenigen Eigenschaften, über deren Wesen wir anschauliche Vorstellungen besitzen.

Erst wenn diese Vorfragen gelöst sind, kann man mit Sicherheit an die Untersuchung der Frage gehen, wie die betreffende Eigenschaft von der Natur des Ions abhängig ist. Allgemein lässt sich hierüber sagen, dass sie eine mehr oder weniger ausgesprochen konstitutive Eigenschaft sein wird; es sind hier daher vollkommen die Gesichtspunkte anwendbar, die wir in dem Abschnitte über Systematik der Eigenschaften elektrisch neutraler Moleküle S. 333 gewonnen haben.

Ausser Zusammensetzung und Konstitution tritt zuweilen bei den Ionen noch ein neues bestimmendes Moment auf, nämlich die Grösse der elektrischen Ladung; dasselbe Ion kann ja mit verschiedener elektrischer Werthigkeit auftreten. Die in mehr als einer Hinsicht interessante Frage, wie durch eine Aenderung der elektrischen Ladung die

---

[1]) Vgl. hierzu die interessante Studie von Buckingham, Zeitschr. physik. Chem. **14.** 129 (1894).

physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden, hat jedoch eine systematische Untersuchung noch nicht erfahren.

Handelt es sich schliesslich um einen nicht vollständig dissociirten Elektrolyten, so erhebt sich die Frage, welchen Beitrag die elektrisch neutralen und welchen Beitrag die dissociirten Theile zum beobachteten Werthe der betreffenden Eigenschaft des gelösten Stoffes liefern. Diese Frage erledigt sich von selbst, wenn, wie beim Leitungsvermögen, überhaupt nur die dissociirten Theile wirksam sind. In jedem Falle aber, in welchem man jene Frage löst, gelangt man in den Besitz einer Methode zur Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissociation. Weitere experimentelle Forschungen auf diesem Gebiete würden gleichzeitig Stoff zur Erörterung des Problems liefern, wie die physikalischen Eigenschaften eines elektrisch neutralen Moleküls durch den Zerfall in Ionen geändert werden.

## IX. Kapitel.

## Der metallische Zustand.

**Allgemeines.** In einer ganz eigenartigen Form tritt uns die Materie im metallischen Zustande entgegen, welcher, wenn auch Uebergangsstufen nicht fehlen, doch im Allgemeinen gegenüber dem nichtmetallischen Zustande eine scharfe Abgrenzung besitzt.

Dass die metallischen Substanzen in der That eine deutliche Sonderstellung einnehmen, geht in erster Linie aus ihrer Fähigkeit hervor, sich zwar unter einander häufig und leicht zu homogenen (durch gegenseitige molekulare Durchdringung entstandenen) Gemischen zu vereinigen, nicht aber mit nichtmetallischen Substanzen; wir kennen für kein einziges Metall ein nichtmetallisches Lösungsmittel, das Metalle ohne offenbare chemische Einwirkung zu lösen im Stande ist, und aus dem das reine Metall durch einfache Krystallisation zurückgewonnen werden könnte, und ebenso wenig sind aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt [1]).

Ein zweites ebenso wichtiges Kriterium für den metallischen Zustand ist die Fähigkeit, den galvanischen Strom „metallisch", d. h. im Gegensatz zur elektrolytischen Leitung ohne gleichzeitigen Transport von Materie zu leiten: die metallischen und elektrolytischen Leiter verhalten sich so verschieden, dass man sie bekanntlich als Leiter erster Klasse und zweiter Klasse unterscheidet.

Im engsten Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle steht ihre Undurchsichtigkeit; wir kennen keine nichtmetalli-

[1]) Nur der Umstand, dass Wasserstoff und einige andere Gase, für die wir ja viele nichtmetallische Lösungsmittel kennen, gleichzeitig auch von manchen Metallen okkludirt werden, wäre vielleicht als Ausnahme zu nennen, doch handelt es sich bei der Okklusion durch Metalle vielleicht lediglich um eine Adsorptionserscheinung (S. 170).

schen Substanzen, die erst in so dünnen Schichten durchscheinend werden, wie es die Metalle thun. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie ist die optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, dass im Gegensatze zur elektrolytischen Leitfähigkeit, woselbst die Elektricität nur gleichzeitig mit Materie sich verschieben kann, also merkliche Trägheit besitzt, die Metalle auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, sich als gute Leiter verhalten.

Zu beachten ist, dass die metallische Leitfähigkeit in der Regel bei gewöhnlichen Temperaturen von einer sehr viel höheren Grössenordnung ist, als die der bestleitenden uns bekannten Elektrolyte, ja es scheint nach zahlreichen neuen Beobachtungen, als ob die metallische Leitung in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur, wo die elektrolytische Leitung unmerklich wird, sogar ganz ungeheure Werthe anzunehmen vermag, während sie bei sehr hohen Temperaturen, bei denen wir umgekehrt Elektrolyte von ganz ausgezeichneter Leitfähigkeit kennen, mehr und mehr zu verschwinden scheint.

An der Grenze des metallischen und nichtmetallischen Zustandes stehen einige schlecht leitende Substanzen wie Kohle, Silicium, Tellur und verwandte Elemente. — Bei eigentlichen chemischen Verbindungen scheint die metallische Leitfähigkeit entweder ganz zu fehlen oder doch nur äusserst gering zu sein; die metallische Leitfähigkeit einiger Oxyde und Sulfide ist noch wenig untersucht.

In der gasförmigen Aggregatform verschwinden die Kennzeichen des metallischen Zustandes; einerseits vermögen Metalldämpfe sich mit allen anderen Gasen zu vermischen und andrerseits zeigen sie keine Spur metallischer Leitfähigkeit.

**Metallische Lösungen**[1]. Das sonstige physikalische Verhalten flüssiger Metallgemische ist vollkommen analog dem der Gemische nichtmetallischer Substanzen. — Wir kennen geschmolzene Metalle, wie z. B. Blei und Zinn, die sich in jedem beliebigen Verhältnisse mischen lassen und sich in dieser Beziehung also ganz so wie etwa Wasser und Alkohol verhalten; andere, wie Zink und Blei, bilden zwei getrennte Schichten, die sich gegenseitig nur wenig lösen und sind daher dem Verhalten etwa von Wasser und Aether an die Seite zu stellen. Die beschränkte gegenseitige Löslichkeit ist übrigens der sehr viel häufigere Fall.

Beim theilweisen Erstarren eines flüssigen Gemisches scheidet sich zunächst in der Regel eine Komponente im reinen Zustande ab und ebenso kann man Metallgemische durch fraktionirte Destillation häufig weitgehend von einander trennen. Die thermodynamische Theorie der Metallgemische lässt sich dementsprechend genau, wie bei nichtmetallischen Substanzen, entwickeln, und insbesondere sind die Molekular-

[1] Vgl. hierzu die Artikel „Chemische Natur der Metalllegirungen" von F. Förster, Naturw. Rundschau **9**, Nr. 36—41 (1892) und „Konstitution einiger Legirungen" von G. Bodländer, Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1897, Nr. 34 u. 39.

gewichtsbestimmungen in verdünnten Lösungen auch auf metallische Lösungen ohne weiteres zu übertragen. Als wichtigstes Resultat hat sich hier ergeben, dass die Metalle in verdünnter Lösung grossentheils einatomig sind, wie es ja auch die Dampfdichtebestimmungen für Quecksilber- und Cadmiumdampf ergeben haben; natürlich aber wird dadurch nicht ausgeschlossen, dass die gelösten Metalle mit dem Lösungsmittel Verbindungen bilden, die jedoch nur ein Atom des gelösten Metalles enthalten können.

Metalllösungen sind zu Molekulargewichtsbestimmungen nach den Raoult-van't Hoff'schen Methoden von Ramsay (Zeitschr. physik. Chem. **3.** 359, 1889), von Tammann (ibid. **3.** 441, 1889) und in neuerer Zeit besonders eingehend von Heycock und Neville (Journ. of chem. Soc., seit 1888) untersucht worden; über die wichtigsten Resultate dieser Forscher sei hier nachstehend der S. 377 erwähnten Zusammenstellung Bodländer's folgend berichtet. Sie fanden (Chem. Centralblatt **1889,** Bd. I, S. 666), dass Zinn sich rein abscheidet aus Legirungen mit Natrium, Aluminium, Indium, Kupfer, Zink, Silber, Cadmium, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, und dass das Molekulargewicht dieser Metalle in den flüssigen Schmelzen so gross ist wie das Atomgewicht, dass die Moleküle also ebenso wie die Moleküle des flüssigen Quecksilbers aus Einzelatomen bestehen. Aluminium und Indium bilden im Zinn Doppelatome. Nur Antimon erhöht den Schmelzpunkt des Zinns. Natrium (Chem. Centralbl. **1889,** Bd. II, S. 1043) scheidet sich rein ab aus den Schmelzen, welche Gold, Thallium, Quecksilber und Blei enthalten, und diese Metalle sind in dem Natrium in Form einzelner Atome gelöst. Cadmium, Kalium, Lithium und Zink erniedrigen den Schmelzpunkt des Natriums weniger als gleich viel Atome der erstgenannten Metalle, bilden also vielleicht Doppelatome neben einfachen. Auch Wismuth (Chem. Centralblatt **1891,** Bd. I, S. 129) scheidet sich aus den Legirungen mit den meisten Metallen rein aus und die folgenden Metalle bilden im geschmolzenen Wismuth einatomige Moleküle: Blei, Thallium, Quecksilber, Zinn, Palladium, Platin, Gold, Cadmium, Natrium und Silber. Zink, Kupfer und Arsen bilden grössere, zwei- oder dreiatomige Moleküle; Antimon erhöht den Schmelzpunkt des Wismuths, scheidet sich also mit demselben gemischt oder verbunden aus der Schmelze aus. Cadmium bildet mit Silber, das den Schmelzpunkt erhöht, Verbindungen. Aus den übrigen Schmelzen scheidet sich reines Cadmium aus. In diesen Schmelzen bestehen nur aus je einem Atom die Moleküle von Antimon, Platin, Wismuth, Zinn, Natrium, Blei und Thallium. Mehratomige Moleküle bilden im geschmolzenen Wismuth die Metalle Kupfer, Quecksilber, Zink, Palladium, Kalium, Gold und Arsen. Aus geschmolzenen Legirungen scheint sich Blei immer im reinen Zustande abzuscheiden. Während Gold, Palladium, Silber, Platin und Kupfer hauptsächlich einatomige Moleküle im geschmolzenen Blei bilden, sind die Moleküle der übrigen Metalle in diesem Lösungsmittel grösser. Insbesondere sind Antimon, Cadmium, Quecksilber und Wismuth in Form von Doppelatomen im geschmolzenen Blei enthalten. Löst man Gold und Cadmium gleichzeitig in Zinn, so bildet sich (Chem. Centralblatt **1892,** Bd. I, S. 153) in der Lösung eine Verbindung AuCd, die sich auch bei genügender Koncentration krystallisirt ausscheidet. Dieselbe Legirung bildet sich nach neueren Untersuchungen auch (Chem. Centralblett **1894,** Bd. I, S. 410), wenn Gold mit Cadmium in Zinn, Thallium, Wismuth oder Blei gelöst werden. Mit Silber bildet Cadmium in Lösungen in Zinn, Blei oder Thallium die Verbindung $Ag_2Cd$, in geschmolzenem Wismuth dagegen die Verbindung $Ag_4Cd$. Gold verbindet sich mit Aluminium, wenn man beide Metalle in Zinn löst, zu einer im Zinn unlöslichen krystallisirten Verbindung $Al_2Au$. Man kann durch Zusatz von Aluminium zu goldhaltigem Zinn das gesammte Gold in Form dieser Verbindung ausfällen, so dass reines Zinn zurückbleibt. Aus einer Lösung von Gold, Silber oder Platin in Thallium (Chem. Centralblatt **1894,** Bd. I, S. 266) scheidet sich reines Thallium aus; die gelösten Metalle, namentlich

Gold, Silber und Platin, bilden im Thallium einatomige Moleküle. In Zink sind Zinn, Wismuth, Thallium, Blei, Antimon, Magnesium einatomig, und alle diese Lösungen scheiden beim Erstarren zunächst Zink in reinem Zustande ab (Journ. chem. Soc. **71.** 383, 1897).

Dass gelöste Metalle, wie gewöhnliche gelöste Stoffe (S. 156), die Erscheinung der Hydrodiffusion zeigen, war vorherzusehen, weil sie den Gesetzen des osmotischen Drucks gehorchen. Merkwürdigerweise sind sogar, wie G. Meyer[1]) nachgewiesen hat, die Diffusionskonstanten und demgemäss auch die Reibungshindernisse, die gelöste Metalle in Quecksilber erfahren, von der gleichen Grössenordnung wie die der Salze in Wasser. — Dass mit starkem Druck aneinander gepresste Metallstücke mit einander allmählich verschweissen, hat Spring[2]) durch eine Reihe interessanter Versuche gezeigt und damit gleichzeitig bewiesen, dass auch feste Metalle in einander zu diffundiren im Stande sind.

**Metalllegirungen.** Bietet bereits die Untersuchung flüssiger Metallgemische erhebliche Hindernisse, die hauptsächlich in ihrer Undurchsichtigkeit ihren Grund haben und häufig dem Experimentator die Entscheidung schwierig machen, ob er es mit einer homogenen Flüssigkeit, einer Emulsion oder mit einer von kleinen Krystallen erfüllten Lösung zu thun hat, so häufen sich diese Schwierigkeiten noch bei der Untersuchung von im festen Aggregatzustande befindlichen Gemischen, wo meistens selbst kaum die Frage zu beantworten ist, ob man es mit amorpher oder krystallisirter Substanz zu thun hat.

Einfach ist z. B. das Verhalten von Zink-Cadmium-Gemischen[3]); die Schmelzpunkte der Legirungen fallen mit zunehmendem Cadmiumgehalte von 418,5°, dem Schmelzpunkte des reinen Zinks bis auf 264,5°, dem Schmelzpunkt einer Legirung mit 75 Atomprocent Zink. Andrerseits wird durch Zusatz von Zink der Schmelzpunkt des Cadmiums (320,5°) ebenfalls auf 264,5° heruntergedrückt, wenn eine Legirung mit 75 Atomprocent Zink erreicht ist. Diese Legirung, die bei letzterer Temperatur scheinbar homogen erstarrt, ist den sogenannten Kryohydraten (S. 126) vollkommen an die Seite zu stellen, und die durch Erstarren gebildete Legirung von der erwähnten Zusammensetzung besteht aus einem mechanischen Gemenge von Zink- und Cadmiumkrystallen. In der Regel aber scheiden sich aus derartigen Gemischen Verbindungen und zwar häufig von verschiedener Zusammensetzung ab, und die Neigung der Metalle ist besonders bemerkenswerth, den krystallwasserhaltigen Salzen, Doppelsalzen u. dgl. analoge, wesentlich an den festen Aggregatzustand gebundene Verbindungen zu bilden. Sicherlich sind zahlreiche Metalllegirungen ein inniges, mechanisches Gemenge derartiger Verbindungen und der reinen Metalle, wie sich häufig durch Untersuchung von Aetzfiguren, die durch Anätzen einer polirten Fläche mit Salpetersäure oder dgl. entstehen, auch dem Auge sichtbar machen lässt.

---

[1]) Wied. Ann. **61.** 225 (1897).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 65 (1894).

[3]) Heycock u. Neville, Journ. chem. Soc. **71.** 383 (1897).

Die von Bodländer besonders betonte Anschauung, dass die meisten Legirungen keine andere Struktur haben, als etwa ein mehr oder minder feinkörniger Granit, würde noch besser begründet erscheinen, wenn es ebenso wie beim Granit gelänge, durchsichtige Dünnschliffe von Legirungen herzustellen, in denen man unter dem Mikroskope die Krystalle der verschiedenen Substanzen neben einander liegen sehen würde. Dies schien wegen der Undurchsichtigkeit der Legirungen auch in den dünnsten Schichten nicht erreichbar zu sein. Indessen ist es Heycock und Neville (Proceed. Chem. Soc. **1896/97**, 105) gelungen, auch diese Aufgabe mit Hülfe der von Röntgen entdeckten unsichtbaren Strahlen zu lösen, indem sie von dünnen Platten der Legirungen von Natrium mit Gold mit Hülfe der Röntgenstrahlen Photographien mit durchfallendenden Strahlen aufnahmen. Es zeigte sich, dass sich in einer wenig durchlässigen Grundmasse sehr durchlässige Krystalle von farnkrautartiger Verästelung, etwa von der Form der Salmiakkrystalle ausgeschieden hatten. Die durchlässigen Krystalle bestehen aus reinem Natrium, welches nach der Form der Krystalle regulär ist. Die Grundmasse wird aus dem eutektischen Gemische kleinster Goldkrystalle neben kleinsten Natriumkrystallen gebildet; sie ist wegen des Goldgehaltes für die Röntgenstrahlen fast undurchlässig. Platten aus sehr goldreichen Legirungen zeigen umgekehrt undurchlässige Krystalle von reinem Golde in einer durchlässigeren natriumhaltigen Grundmasse. Platten aus reinem Natrium zeigen keine Krystallisation, weil die ganze Masse gleichzeitig krystallisirt, so dass die einzelnen Individuen sich gegenseitig in der Ausbildung behindern. In den Legirungen hingegen sind bei Beginn der Krystallbildung die einzelnen Krystalle von einander durch die erst bei tieferer Temperatur erstarrende eutektische Mischung getrennt, so dass sie sich deutlich entwickeln können. — Es ist zu hoffen, dass die Anwendung der gleichen Methode auch über den Aufbau von solchen Legirungen sicheren Aufschluss geben wird, deren Bestandtheile geringere Unterschiede in der Durchlässigkeit zeigen.

Durch die neueren Untersuchungen scheint es in vielen Fällen sicher festgestellt zu sein, dass die Fähigkeit der Metalle, isomorphe Gemische zu bilden, wenn überhaupt, so doch nur äusserst selten vorhanden ist; dies wird sehr plausibel, wenn man bedenkt, dass die Bildung isomorpher Gemische innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnisse fast ausschliesslich bei chemisch analog konstituirten Stoffen anzutreffen ist (S. 183), dass aber zwischen verschiedenen Elementen der chemische Unterschied fast immer zu gross sein wird, um die Bildung isomorpher Gemische zu gestatten. So sahen wir bereits oben (S. 377), dass selbst die Fähigkeit der flüssigen Metalle, in allen Verhältnissen sich zu mischen, relativ selten vorkommt.

**Elektrische Leitfähigkeit der Legirungen.** Das physikalische Verhalten der Metallgemische ist im Ganzen, hauptsächlich wohl wegen der grösseren experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete, weniger untersucht; bemerkt sei hier nur, dass das specifische Volumen von Kupfergold, Antimonwismuth und anderen Legirungen eine additive Eigenschaft ist; Kupferzinn, Silbergold, Zinngold zeigen eine deutliche Kontraktion, Antimonzinn, Zinncadmium, Cadmiumblei aber eine deutliche Dilatation. Die spezifische Wärme fester Legirungen ist nach Regnault[1]) ausgesprochen additiv; doch ist hier zu beachten, dass

[1]) Ann. chim. phys. (2) **73.** 5 (1840).

auch bei im festen Aggregatzustande befindlichen chemischen Verbindungen fester Stoffe die Wärmekapazität des entstandenen Produktes gleich der der reagirenden Komponenten ist. Im Allgemeinen gestattet das bisherige Beobachtungsmaterial wohl den Schluss, dass die gegenseitige Beeinflussung der Eigenschaften in Folge der Vermischung meistens erheblich ist, und es wird auch hierdurch die Vermuthung nahe gelegt, dass bei der Mischung von Metallen häufig chemische Verbindungen entstehen. Diese Anschauung gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die Mischungswärme (z. B. beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink zu Messing, bei Herstellung von Natriumamalgam) häufig ungewöhnliche Beträge annimmt, die sogar zu Feuererscheinungen Anlass geben können.

Besonders wichtigen Aufschluss in dieser Beziehung verspricht das Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Legirungen, über die C. Liebenow[1]) sehr bemerkenswerthe theoretische Betrachtungen angestellt hat. Da der Raum leider eine Wiedergabe seiner Rechnung nicht gestattet, so seien hier nur die Grundzüge seiner Theorie dargelegt. Die Leitfähigkeit einer Legirung wird im Allgemeinen kleiner sein müssen, als sie sich nach der Gesellschaftsrechnung aus den Leitfähigkeiten der reinen Metalle berechnet, weil der galvanische Strom im Allgemeinen in Folge des Auftretens von Thermokräften elektromotorische Gegenkräfte erzeugen wird.

Denken wir uns nämlich den Leiter der Einfachheit willen aus dünnen, abwechselnd an einander gelagerten Plättchen der beiden Metalle, die die Legirung bilden, zusammengesetzt, so werden an den Berührungsstellen Peltiereffekte (Erwärmung resp. Abkühlung der Berührungsstellen) entstehen, d. h. es werden die Berührungsstellen abwechselnd erwärmt und abgekühlt, so dass der Leiter zu einer Thermosäule wird, deren elektromotorische Kraft dem Strome entgegenwirken muss; da diese Gegenkraft, wie leicht zu sehen, obenein der Stromstärke proportional sein muss, so ist der schliessliche Effekt einfach der, dass der Widerstand der Legirung vergrössert erscheint. Derselbe Effekt muss auch dann eintreten, wenn die beiden Metalle nicht, wie eben angenommen, in Plättchenform, sondern, wie es der Wirklichkeit entsprechen wird, in Gestalt sehr kleiner Theilchen in einander eingelagert sind.

Es ergiebt sich so für den spezifischen Widerstand einer Metalllegirung die Formel

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0(1 + \beta t);$$

darin bedeutet $A_0$ den wirklichen Widerstand bei 0°, $B_0$ den durch die thermoelektrischen Effekte erzeugten (scheinbaren) Widerstand oder, was physikalisch das gleiche ist, die der Stromstärke proportionale elektromotorische Gegenkraft, $C_0$ den direkt beobachteten Widerstand; $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ sind die Temperaturkoefficienten.

Man findet nun für den Temperaturkoefficienten der meisten reinen Metalle den Werth 0,004 (ziemlich nahe gleich dem Ausdehnungskoefficienten der Gase) oder es wächst mit anderen Worten der Widerstand der meisten reinen Metalle, worauf schon Clausius (1858) hindeutete, der absoluten Temperatur angenähert proportional. Von den thermoelektrischen Gegenkräften ist von vornherein im allgemeinen anzunehmen, dass sie mit der Temperatur sich nur wenig ändern;

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 1897, Bd. IV, S. 201. Separat erschienen: „Der elektrische Widerstand der Metalle", bei Knapp, Halle 1898.

die Beobachtungsresultate rechtfertigen diese Annahme, so dass man in erster Annäherung

$$\beta = 0$$

setzen kann.

Aus den vorstehenden Ueberlegungen lassen sich eine Reihe interessanter Schlüsse ziehen:

1. Im allgemeinen (wenn nämlich $B_0$ einen beträchtlichen Werth besitzt) wird der spezifische Widerstand einer Legirung sehr viel grösser sein, als derjenige der Komponenten, der Temperaturkoefficient hingegen erheblich kleiner, als der der reinen Metalle.
2. Bei thermoelektrisch indifferenten Metallen hingegen ist $B_0$ klein und hier ist der spezifische Widerstand aus dem der Komponenten berechenbar; der Temperaturkoefficient solcher Legirungen ist ebenso gross, wie der der reinen Metalle.
3. Bildet sich bei der Vermischung der Metalle eine Verbindung, und wählt man das Mengenverhältniss der Komponenten so, wie es ihrer Zusammensetzung entspricht, so muss $B_0$ verschwinden und der Temperaturkoefficient gleich dem der reinen Metalle werden; ein Ueberschuss jeder der Komponenten verursacht dann also, dass $B_0$ einen merklichen Werth erhält, womit dann gleichzeitig ein Fallen des Temperaturkoefficienten verbunden ist.

Die vorstehenden Schlussfolgerungen werden, wie Liebenow bei Besprechung des bisher leider ziemlich lückenhaften Beobachtungsmaterials eingehender nachweist, durch die Erfahrung in überraschender Weise bestätigt; zweifellos ist damit ein Weg zur Erforschung der Konstitution von Metalllegirungen gegeben, der zu den wichtigsten Resultaten zu führen verspricht. (Vgl. hierzu auch die originellen Betrachtungen des gleichen Autors „über die Konstitution des Quecksilbers". Zeitschr. für Elektrochemie **4.** 515, 1898.)

**Zur Theorie der metallischen Leitung.** Nach dem Vorstehenden werden wir nicht zweifelhaft sein können, dass der Weg zur tieferen Erkenntniss des metallischen Zustandes über eine Theorie der metallischen Leitung führen wird, gerade so, wie die Theorie der elektrolytischen Leitung zur Erkenntniss der eigenthümlichen Molekularkonstitution der Elektrolyte geführt hat.

Zur Zeit liegen jedoch auf diesem Gebiete nur Anfänge vor. Die nächstliegende Annahme wird offenbar die sein, dass in den Metallen elektrische Theilchen vorhanden sind, die bei der Stromleitung wandern, im Gegensatz zu den Ionen aber masselos sind. Die ausgezeichnete Leitfähigkeit vieler Metalle lässt vermuthen, dass die Zahl solcher Theilchen sehr gross ist, und diese Annahme wird dadurch gestützt, dass im metallischen Zustande die Materie in grosser Dichte vorhanden, d. h. dass durch die zahlreichen elektrischen Theilchen eine starke Elektrostriktion (S. 370) hervorgerufen ist. Die Existenz von elektrischen masselosen Atomen wurde uns schon durch die S. 347 angestellten Betrachtungen wahrscheinlich gemacht; wir würden hiernach in den Metallen Lösungsmittel zu erblicken haben, in welchen die Dissociation

$$\oplus\ominus = \oplus + \ominus$$

erhebliche Beträge angenommen hat; in der ausserordentlichen Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle könnte man vielleicht ein dem S. 339 beschriebenen analoges Phänomen erblicken.

Ein weiteres Eingehen auf diese Fragen würde uns jedoch zu sehr in das Gebiet der reinen Physik führen.

X. Kapitel.

# Die kolloidalen Lösungen.

**Kolloide und Krystalloide.** Bei seinen Versuchen über die Hydrodiffusion gelangte Graham [1]) dazu, die in Lösung befindlichen Stoffe in zwei Gruppen zu theilen, deren chemisches und physikalisches Verhalten charakteristisch verschieden ist; diese Verschiedenheit erschien Graham so hervorstechend, dass er sie als „zwei verschiedene Welten der Materie" bezeichnete, und den „Krystalloidzustand" der Stoffe in einen scharfen Gegensatz zum „Kolloidzustand" setzte. Der Unterschied offenbart sich am deutlichsten in ihren Lösungen; bisher beschäftigten wir uns mit den Lösungen der Krystalloide, nunmehr wollen wir uns denen der Kolloide zuwenden. Als wichtigste Beispiele der letzteren seien diejenigen von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und vielen anderen Metalloxyden, ferner Stärkemehl, Dextrin, Gummi, Karamel, Tannin, Eiweiss, Leim u. s. w. angeführt. Auch von einigen Elementen, wie Selen und Silber, hat man neuerdings kolloidale Lösungen hergestellt.

Die Benennungen rühren daher, dass die Krystalloidsubstanzen durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, leicht den krystallisirten Zustand anzunehmen, während die Kolloide, welchen Graham den Namen nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Leim, gegeben hat, hierzu überhaupt unfähig oder wenigstens sehr träge sind. Wichtiger für uns sind jedoch die Unterschiede, welche die beiden Körperklassen im Zustande der Lösung zeigen; wir werden alsbald erkennen, wie in dem osmotischen Drucke krystalloider und kolloidaler Lösungen jene Unterschiede ihre in die Augen springende Form annehmen.

Zur Entdeckung des eigenthümlichen Wesens kolloidaler Lösungen wurde Graham, wie schon erwähnt, durch seine Untersuchungen über die Diffusionsgeschwindigkeit geführt; die Diffusion der Kolloide, im übrigen vollkommen analog derjenigen der Krystalloide, ist eine vergleichweise ausserordentlich langsame wie es die folgenden, von Graham bei 10° gefundenen Zeiten gleicher Diffusion beweisen:

| Krystalloide. | | Kolloide. | |
|---|---|---|---|
| Salzsäure | 1 | Eiweiss | 49 |
| Chlornatrium | 2,33 | Karamel | 98 |
| Zucker | 7 | | |
| Magnesiumsulfat | 7 | | |

**Osmotischer Druck.** Es waren die Ansichten früher darüber getheilt, ob man eine kolloidale Lösung als blosse Emulsion oder als

[1]) Lieb. Ann. **121.** 1 (1862).

wirkliche Lösung aufzufassen hätte. Nunmehr jedoch, wo wir aus der Erscheinung der Diffusion unmittelbar auf ein Druckgefälle (S. 156) schliessen müssen, kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der Kolloide und der krystallisirbaren Substanzen nicht besteht. Nur spricht die grosse Langsamkeit der Diffusion entschieden einerseits für eine geringe treibende Kraft, d. h. für einen kleinen osmotischen Druck, und andrerseits für einen grossen Reibungswiderstand, den die Moleküle bei ihrer Fortbewegung im Wasser erfahren; beides lässt sich aus der Annahme erklären, dass die Kolloide ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.

Thatsächlich ergeben die an kolloidalen Lösungen angestellten Versuche ganz exceptionell kleine Werthe des osmotischen Druckes. So erhielt Pfeffer[1]) bei Anwendung einer Ferrocyankupfermembran für arabischen Gummi bei den danebenstehenden Koncentrationen folgende Druckwerthe, die sich auf eine Temperatur von 15° beziehen; zum Vergleich sind die entsprechenden Druckwerthe des Rohrzuckers daneben gesetzt.

| Konc. | Arab. Gummi | Rohrzucker | $M$ |
|---|---|---|---|
| 1% | 6,9 cm Hg | 51,8 cm Hg | 2570 |
| 6% | 25,9 „ „ | 310,8 „ „ | 4110 |
| 14% | 70,0 „ „ | 725,2 „ „ | 3540 |
| 18% | 119,2 „ „ | 932,4 „ „ | 2680 |

Das in der letzten Kolumne verzeichnete Molekulargewicht $M$ des Gummi ist nach den bekannten Regeln (S. 251) aus dem Molekulargewichte des Rohrzuckers (342), multiplizirt mit dem Verhältniss der entsprechenden osmotischen Drucke, berechnet.

In der folgenden Tabelle sind einige in ähnlicher Weise berechnete Molekulargewichte nebst den von Pfeffer beobachteten osmotischen Drucken angeführt:

| Substanz | Membran | Konc. | Temp. | Druck | Molekulargew. |
|---|---|---|---|---|---|
| Dextrin . . | Ferrocyankupfer | 1% | 16° | 16,6 cm Hg | 1080 |
| Conglutin . | Calciumphosphat | 2% | 16° | 3,8 „ „ | 9500 |
| Leim . . | Ferrocyankupfer | 6% | 23,3° | 23,7 „ „ | 4900 |
| „ . . | Pergament | 6% | 23,3° | 21,3 „ „ | 5200 |

Neuerdings bestimmte Linebarger[2]) den osmotischen Druck kolloidaler Wolframsäure, wobei als halbdurchlässige Wand Pergament-

[1]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.
[2]) Sil. Journ. [3] **43.** 218 (1892).

papier diente, das für gelöste Kolloide undurchlässig ist. Eine Lösung, die 24,67 g $H_2WO_4$ im Liter enthielt, wies bei 17° einen Druck von 25,2 cm Hg auf, woraus sich das Molekulargewicht zu 1700 berechnet, der Formel $(H_2WO_4)_7 = 1750$ ziemlich gut entsprechend; eine zweite Lösung, die 10 g im Liter enthielt, führte zum Molekulargewicht 1720.

**Gefrierpunkt und Dampfdruck.** Im Einklang mit der Kleinheit des osmotischen Drucks steht die Beobachtung, dass kolloidale Lösungen einen von dem des reinen Wassers nur sehr wenig verschiedenen Gefrier- und Siedepunkt besitzen. Die Dampfspannung des Wassers wird, wie Tammann[1]) konstatirte, nur verhältnissmässig unbeträchtlich durch Hinzufügen selbst bedeutender Mengen von Gelatine und Gummi herabgedrückt; als ein Beispiel dafür, wie gering die Gefrierpunktserniedrigung kolloidaler Lösungen ist, seien einige der von Sabanejew und Alexandrow[2]) mit Eieralbumin erhaltenen Zahlen mitgetheilt:

| Menge des Eiweiss in 100 g Wasser | Gefrierpunkts-erniedrigung | Molekular-gewicht |
|---|---|---|
| 14,5 | 0,020 | 14 000 |
| 26,1 | 0,037 | 13 000 |
| 44,5 | 0,060 | 14 000 |

Freilich sind derartige Messungen dem Einwande ausgesetzt, dass die beobachteten, an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen obenein mehr oder weniger vollständig auf Rechnung von Verunreinigungen des Kolloids zu setzen und demgemäss die in der dritten Kolumne verzeichneten Molekulargewichte nur als untere Grenzwerthe aufzufassen seien. Jedenfalls aber setzen sie es in Evidenz, dass die ungewöhnliche Grösse des Molekulargewichts von in kolloidaler Lösung befindlichen Stoffen eine ihrer hervorragendsten Eigenschaften darstellt. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass bereits Graham die Frage aufwarf, „ob der zusammengesetzte Charakter des Moleküls nicht die Grundlage des Kolloidalzustandes sei" (l. c. S. 71). Wenn also die kolloidalen Lösungen auch gleichsam einen Uebergang bilden von einer wirklichen Lösung zu einer Emulsion, so stehen sie jener doch zweifellos viel näher, als einer grob mechanischen Suspension.

**Molekulargewicht der Kolloide.** Zur weiteren Untersuchung kolloidaler Lösungen und speziell zur genaueren Bestimmung des Molekulargewichts dürfte sich ganz besonders die oben beschriebene

---

[1]) Mem. d. Petersb. Akad. **35**, Nr. 9 (1887).

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **2**. 7—19 (1891); referirt Zeitschr. physik. Chem. **9**. 88 (1892).

osmotische Methode eignen; denn während bei Dampfdruck- und Gefrierpunktsmessungen die nur äusserst schwer zu entfernenden Verunreinigungen durch fremde Salze eine genaue Messung fraglich machen, sind sie unschädlich bei der osmotischen Messung, weil die Salze die Pergamentmembran leicht zu durchdringen vermögen und daher an der beobachteten Druckwirkung sich nicht betheiligen. Ausserdem entsprechen den manometrisch noch sehr wohl messbaren Drucken, um die es sich hier handelt, nur äusserst kleine, nach wenigen Centigraden zählende Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen. Die gleiche Untersuchungsmethode, angewandt auf Gemische mehrerer Kolloide, dürfte zu Aufschlüssen über die gegenseitige Einwirkung der Kolloidmoleküle führen; es beansprucht die noch sehr dunkle Frage nach der Reaktionsfähigkeit der Kolloidmoleküle natürlich ganz besonderes Interesse.

In der folgenden Tabelle stelle ich einige weitere, nach der Gefriermethode erhaltene Zahlen zusammen:

| Substanz | Molekulargewicht | Beobachter |
|---|---|---|
| Inulin | 2200 | Brown und Morris[1]) |
| Maltodextrin | 965 | |
| Stärke | ca. 25000 | |
| Gummi | „ 1800 | Gladstone und Hibbert[2]) |
| Karamel | „ 1700 | |
| Eisenoxydhydrat | „ 6000 | |
| Wolframsäure | „ 800 | Sabanejeff[3]) |
| Glykogen | 1625 | |
| Kieselsäure | mindestens 49000 | |
| Tannin | 1100 | |

Wenn die Zahlen wegen der Kleinheit der beobachteten Erniedrigungen auch unsicher sind, so beweisen sie doch unzweifelhaft, dass die Kolloide ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen.

Uebrigens scheinen auch andere Lösungsmittel als Wasser zur Herstellung kolloidaler Lösungen brauchbar zu sein; Kautschuk in Benzol gelöst lieferte ein Molekulargewicht von 6500 (Gladstone und Hibbert), Tannin in Eisessig 1100 (Sabanejeff). Es sei ferner noch erwähnt, dass bereits Graham (S. 383) die eigenthümliche Trägheit der Kolloidsubstanzen durch ihr hohes Molekulargewicht erklärte und aus der Beobachtung, wonach z. B. Gummisäure, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ wiedergeben lässt, durch sehr kleine Mengen Kalk oder Kali neutralisirt wird, auf ein viel höheres Molekulargewicht schloss, als jener Formel entspricht.

[1]) Chem. Centralbl. 1889, II 122.
[2]) Ibid. 189; Phil. Mag. **28.** 38 (1889).
[3]) Ibid. 1891, I 10.

Von Sabanejeff[1]) wurde versucht, auf die Grösse des Molekulargewichts eine Klassifikation der gelösten Kolloide zu begründen; als höhere oder typische Kolloide bezeichnet er diejenigen, deren Molekulargewicht grösser als 30 000 ist; es gehören zu dieser Gruppe Stärke, Kieselsäure, Eisenoxyd, wahrscheinlich auch Schwefelantimon, Schwefelkupfer, weinsaures Kali-Eisenoxyd und Silber. Der Gruppe der niederen Kolloide, deren Molekulargewicht kleiner als 30 000 ist, sind Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glykogen, Inulin, Dextrin, Albumin u. s. w. beizuzählen. Lässt man Lösungen der niederen Kolloide durch Abkühlung vollständig erstarren, so erhält man beim Schmelzen wiederum eine farblose Lösung, während die Kolloide der ersten Gattung bei diesem Prozess mehr oder weniger vollständig in den unlöslichen Zustand übergehen[2]); Lösungen der „typischen Kolloide" sind mit anderen Worten übersättigt.

**Gelatiniren.** Viele kolloidale Lösungen können in Folge Zusatzes gewisser fremder Substanzen oder auch bisweilen freiwillig gerinnen oder gelatiniren. Worin dieser Prozess besteht, ob er etwa dem Krystallisationsprozess vergleichbar ist, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden. Graham gelangte bei seinen Untersuchungen zu der Anschauung, dass derartige Zusätze nur einen Vorgang beschleunigen, der doch bevorsteht, und es erscheint in der That nicht zweifelhaft, dass kolloidale Lösungen, die durch geringen Zusatz fremder Substanzen zum Gerinnen oder Gelatiniren gebracht werden können, als übersättigt und demgemäss als in einem labilen Zustande befindlich anzusehen sind. Andere kolloidale Lösungen, wie z. B. die von Gelatine, Agar-Agar u. s. w., erstarren nur unterhalb gewisser Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur entsprechend steigert; hier handelt es sich offenbar um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Gallerte und der tropfbar flüssigen Lösung, der mit demjenigen zwischen Salz und gesättigter Lösung in Parallele zu stellen ist.

Die nächstliegende Auffassung des Charakters der gelatinirten Lösungen ist wohl die, dass man es hier mit einer gewebeartig ausgeschiedenen festen Substanz zu thun hat, deren Zwischenräume mit Wasser erfüllt sind, welches kapillar festgehalten wird. Durch Verdunsten lässt sich der grösste Theil dieses durch „Kapillaraffinität" [3]) gebundenen Wassers entfernen; dort aber, wo die Zwischenräume des Gewebes sehr klein sind, findet eine Abgabe nur bei sehr energischer Trocknung statt.

Bringt man eine getrocknete Gallerte mit Wasser in Berührung, so quillt sie auf; dieser Vorgang wäre also als kapillare Aufsaugung des Wassers zu deuten, die eine starke Volumvermehrung zur Folge

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **1.** 80 (1891); referirt Zeitschr. physik. Chem. **9.** 89 (1892).

[2]) Vgl. dazu Ljubavin, Chem. Centralbl. 1890, I 515.

[3]) Graham l. c. S. 72. — Vgl. übrigens auch die interessanten Versuche Linebarger's über Koagulirungsgeschwindigkeit Journ. Am. Chem. Soc. **20.** 375 (1898).

hat. Wie gross die Kraft ist, welche das Wasser in die Kolloidsubstanz hineintreibt, kann man daraus ersehen, dass durch quellendes Holz Granitblöcke zum Zerspringen gebracht werden können; die Arbeit, welche von den Kapillar- und Adhäsionskräften geleistet wird, bedingt eine, wenn auch nicht bedeutende, Wärmeentwicklung, wie E. Wiedemann und Lüdeking[1]) beobachteten, ihrerseits aber als „Hydratationswärme" auffassten.

Durch Zusatz weiterer Wassermengen können einige Kolloide, wie Gelatine, Leim u. s. w. zur Lösung gebracht werden, andere aber nicht, wie z. B. Kieselsäure; die Auflösung ist, wie die soeben genannten beiden Forscher gleichfalls konstatirten, mit einer Absorption von Wärme verbunden, was mit der Erscheinung harmonirt, dass die Lösungswärme fester Stoffe meistens negativ ist; die Koagulation kolloidaler Kieselsäure ist dementsprechend von einer Entwicklung von Wärme begleitet.

Eine gelatinirte Lösung bietet mehrfache Eigenthümlichkeiten: ein Mittelding zwischen fest und flüssig, der Grösse der inneren Reibung nach mehr zu den festen Stoffen hinneigend, sowie durch den Besitz einer deutlichen Verschiebungselasticität scharf von strengflüssigem Brei unterschieden, hat sie sich doch viele Eigenschaften der tropfbar flüssigen Lösungen bewahrt: sie vermag Krystalloide zu lösen und gestattet ihnen freie Diffusion, die sogar nach den älteren Versuchen Graham's, der mit Gelatinelösungen, und besonders nach den neueren Voigtländer's[2]), der mit Agar-Agarlösungen operirte, mit merklich derselben Geschwindigkeit stattfindet, wie in reinem Wasser. Im Einklang damit wird auch die elektrische Leitfähigkeit der Salze, welche nach den früher dargelegten Prinzipien im engen Zusammenhange mit ihrem Diffusionsvermögen steht, durch Gelatiniren der Lösung nur wenig geändert; dasselbe scheint von der Reaktionsfähigkeit zu gelten, wie aus der von Reformatzky[3]) gemachten Beobachtung zu schliessen ist, wonach die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat von Säuren katalysirt wird, in mit Agar-Agar gelatinirtem Wasser bis auf 1 Procent so gross sich ergab wie in reinem Wasser.

Aus diesen Eigenschaften erklären sich einige Anwendungen, welche die gelatinirten Lösungen erfahren haben und die theilweise von hervorragender Wichtigkeit sind. Die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platten, die bei dem älteren nassen Verfahren flüssig war, wird bei dem modernen Trockenverfahren durch eine gelatinirte Lösung, bezw. Emulsion der lichtempfindlichen Substanzen gebildet, wodurch die praktische Handhabung in früher ungeahnter Weise erleichtert worden ist; um galvanische Elemente bequem transportiren zu können, gelatinirte man die elektrolytische Flüssigkeit, mit der sie beschickt werden, was zur Konstruktion der sogenannten „Trockenelemente" führte; die Einführung der Nährgelatine in die Bakteriologie durch Robert Koch bedeutet eine neue Epoche dieser Wissenschaft;

---

[1]) Wied. Ann. **25.** 145 (1885).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **3.** 316 (1889).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 34 (1891).

schliesslich sei noch erwähnt, dass die Explosionstechnik durch Anwendung gelatinirter Lösungen von Schiessbaumwolle (rauchschwaches Pulver) eine weitgehende Umgestaltung erfahren hat, besonders seitdem Alfred Nobel die Schiessbaumwolle mit Nitroglycerin gelatinirte und so als Lösungsmittel selbst einen Sprengstoff zur Anwendung brachte.

Merkwürdigerweise aber vermag eine gelatinirte Lösung nicht mehr von einem zweiten Kolloide aufzunehmen, indem sie dessen Diffusion fast gänzlich verhindert; aus diesem Grunde stellt sie eine halbdurchlässige Wand dar, welche dem Wasser und den in ihm löslichen Krystalloiden freien Durchgang gestattet, nicht aber den in Wasser gelösten Kolloiden.

Dieser Umstand, der schon Graham bekannt und mit Recht im höchsten Maasse auffällig war, erklärt es, warum eine deutliche Osmose bei Anwendung thierischer Membran, Pergament- oder planirtem Papier nur gegenüber kolloidalen Lösungen zu beobachten ist; derartige Membrane besitzen eben die Eigenschaft der gelatinirten Lösungen, der Diffusion der Krystalloide keinen grösseren Widerstand entgegenzusetzen, als reines Wasser, hingegen die der Kolloide fast völlig zu verhindern. Bevor man die S. 131 beschriebenen, auch für viele Krystalloide undurchlässigen Wände kennen gelernt hatte, war man geneigt, den kolloidalen Lösungen eine ganz besonders starke osmotische Wirksamkeit zuzuschreiben, und erst Pfeffer's Versuche brachten die Aufklärung, dass gerade das Gegentheil der Fall ist.

Worauf die Undurchlässigkeit einer gelatinirten Lösung einem gelösten Kolloide gegenüber beruht, darüber lässt sich zur Zeit nichts Sicheres aussagen; vielleicht ist die Vorstellung gestattet, dass die Maschen des mit Wasser erfüllten Gewebes zu fein sind, um den grösseren Kolloid-, aber genügende Weite besitzen, um den kleineren Krystalloidmolekülen die Diffusion zu gestatten.

**Dialyse.** Die soeben besprochene Eigenschaft der gelatinirten Lösungen ist für die Reindarstellung kolloidaler Lösungen von grösster Bedeutung, indem sie eine sehr bequeme Trennung der Kolloide und Krystalloide ermöglicht. Wenn man nämlich einen mit Pergamentpapier oder thierischer Membran unterbundenen und mit der zu reinigenden Lösung erfüllten Rahmen in reines Wasser taucht, so diffundiren nach hinreichend langer Zeit die in der Lösung befindlichen Krystalloide heraus, besonders wenn man von Zeit zu Zeit das den Rahmen bespülende Wasser erneuert, während die Kolloidsubstanzen zurückgehalten werden. Zur Darstellung kolloidaler Kieselsäure z. B. versetzt man eine Lösung von kieselsaurem Natron mit Salzsäure und füllt sie in den „Dialysator“, wie Graham, der Erfinder dieser von ihm als „Dialyse“ bezeichneten Methode, obigen einfachen Apparat benannte. Nach einigen Tagen ist das gebildete Chlornatrium und die überschüssige Salzsäure herausdiffundirt und eine ziemlich reine Lösung von Kieselsäure ist hinterblieben. Infolge osmotischer Wirkung des gelösten Kolloids bereichert sich die Lösung während des Prozesses an Wasser.

XI. Kapitel.

## Die absolute Grösse der Moleküle.

**Obere Grenzen.** Nachdem wir uns eingehend mit den Eigenschaften, dem Bewegungszustande, den wechselseitig ausgeübten Kräften u. s. w. der Moleküle beschäftigt haben, wollen wir in diesem Schlusskapitel die Frage nach ihren absoluten Dimensionen, ein freilich mehr mit Vorliebe als mit Erfolg behandeltes Problem, kurz erörtern. Die Annahme, dass die Materie nicht bis ins Unbegrenzte theilbar sei, bedingt ja mit Nothwendigkeit, dass jene Dimensionen, wenn auch noch so klein, doch immerhin endliche sein müssen.

Viele Erfahrungen selbst des täglichen Lebens sprechen dafür, dass die Theilbarkeit der Materie eine sehr weitgehende ist. Minimalste Mengen von starken Riechstoffen vermögen grossen Räumen ihren Geruch zu ertheilen, haben sie also gänzlich mit ihren Molekülen erfüllt; minimalste Mengen energischer Farbstoffe vermögen grosse Quanta Wasser deutlich zu färben; ein Theil Fluoresceïn vermag in mehr als hundert Millionen Theilen Wasser gelöst, diesem deutliche Fluorescenz zu verleihen. Faraday stellte Goldhäutchen her, deren Dicke höchstens 0,5 Millionstel mm betrug; etwa ebenso dünne Oelschichten vermochte Röntgen[1]) auf Wasser zu erzeugen.

Man hat wiederholt versucht, aus derartigen Bestimmungen eine untere Grenze für die Grösse der Moleküle oder wenigstens für die Wirkungsweite der Molekularkräfte, d. h. für diejenigen Distanzen abzuleiten, innerhalb deren die gegenseitigen Anziehungen der Moleküle einen „merklichen Werth“ anzunehmen beginnen. Die Definition dieser Wirkungsweite ist, wie man sieht, keine präcise, denn sie lässt die Frage offen, wo man die Grenze zwischen „merklich“ und „unmerklich“ ziehen kann, und dies wird nicht eher möglich sein, als bis man über das Gesetz, nach welchem jene Kräfte mit dem molekularen Abstand variiren, Sicheres ermittelt haben wird[2]). Immerhin kann aus den Kapillarkräften eine Schätzung jener Grösse schon versucht werden; van der Waals findet sie auf diesem Wege von der Grössenordnung 0,2 Millionstel mm.

Wenn es möglich wäre, hinreichend dünne Lamellen einer homogenen Flüssigkeit herzustellen, so müsste die sonst konstante Oberflächenspannung (S. 60) anfangen abzunehmen, sobald die Dicke der Lamelle kleiner als die Wirkungssphäre der Molekularkräfte wird, weil von diesem Punkte an die nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Resultante jener Kräfte beginnen würde, sich zu verringern. Man hat wohl die Erscheinung des schwarzen Fleckens bei Seifen-

---

[1]) Wied. Ann. **41.** 321 (1890).

[2]) Vgl. darüber z. B. Bohl, Wied. Ann. **36.** 334 (1889); Galitzine, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 417 (1889).

blasen nach dieser Richtung zu verwerten gesucht, allein abgesehen davon, dass ein so inhomogenes und chemisch so undefinirbares Material, wie eine „Seifenlösung" überhaupt bei derartigen Untersuchungen von vornherein zu verwerfen ist, hat Drude[1]) konstatirt, dass die Oberflächenspannung jener schwarzen Theile nicht merklich von der der übrigen verschieden ist; ihre Dicke bestimmte der gleiche Beobachter zu $17 \times 10^{-6}$ mm, während Reinold und Rücker[2]) sie zu $12 \times 10^{-6}$ mm gefunden hatten. Auch die interessanten Versuche von A. Oberbeck[3]), der die geringste Dicke bestimmte, mit der eine Platinplatte von einem zweiten Metall bekleidet werden muss, um die elektromotorische Wirksamkeit des letzteren anzunehmen, liefern kaum eine sichere Bestimmung der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, weil die Beobachtungen sich ungezwungen durch Bildung einer Legirung (festen Lösung S. 167) auf der Oberfläche des Platins erklären lassen.

In den folgenden Abschnitten habe ich die Methoden zusammengestellt, auf denen man, geleitet hauptsächlich von den bewährten Gesichtspunkten der kinetischen Molekulartheorie, zu einer Schätzung molekularer Dimensionen gelangt ist. Vorsicht zu üben bei Auswahl des auf diesem Gebiete zu Besprechenden schien doppelt nothwendig; vielleicht ging bei keinem anderen naturwissenschaftlichen Problem die Phantasie so häufig mit der Kritik durch. Einen Weg, der uns auch mit nur annähernd der gleichen Zuverlässigkeit, mit welcher die Messung der Wellenlänge des Lichtes möglich war, zur Bestimmung molekularer Dimensionen führte, besitzen wir noch nicht[4]).

**Der von den Molekülen eingenommene Raum.** Nach unseren Anschauungen erfüllen die Moleküle den von dem Körper als Ganzes eingenommenen Raum nicht vollständig, sondern sie sind durch Zwischenräume von einander getrennt; bereits wiederholt (S. 302, 306, 320) haben wir Eigenschaften kennen gelernt, die als ein Maass des von den Molekülen thatsächlich erfüllten Volums anzusehen sind oder wenigstens mehr oder weniger damit in Beziehung stehen. Wir wollen nunmehr zusehen, inwieweit der absolute Werth jener Grösse festgestellt ist.

Eine erste Methode dieser Bestimmung ergiebt sich aus der Theorie von van der Waals, wonach die Konstante $b$ der Zustandsgleichung dem vierfachen Volum der Moleküle gleich ist; man kann ihren Werth entweder aus den Abweichungen der Gase von den Gesetzen des idealen Gaszustandes, oder aus der Beziehung, dass ihr dreifacher Betrag dem kritischen Volum gleich ist, oder schliesslich aus der Gleichung (S. 221)

---

[1]) Wied. Ann. **43.** 158 (1891).

[2]) Phil. Trans. 1881, 447; 1883, 645.

[3]) Wied. Ann. **31.** 337 (1887).

[4]) Eine Zusammenstellung der bisherigen Versuche auf diesem Gebiet findet man v. Hemmelmayer, Bericht der Lesehalle der deutschen Studenten in Prag, 1892. Vgl. auch W. Thomson in Exner's Rep. **21.** 182 (1885).

$$b = \frac{1}{8} \frac{\vartheta_0}{273 \pi_0}$$

berechnen; wenn wir darin den kritischen Druck $\pi_0$ in Atmosphären zählen, so ist unsere Volumeinheit der vom Gase unter Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks eingenommene Raum, und

$$x = \frac{b}{4} = \frac{1}{32} \frac{\vartheta_0}{273 \pi} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \mathrm{I}$$

bedeutet dann den von den Molekülen thatsächlich erfüllten Bruchtheil jenes Volums. Die drei angedeuteten Wege zur Bestimmung von $b$ liefern wegen der oftmals erwähnten Ungenauigkeiten der Theorie nur annähernd übereinstimmende Zahlen, doch sind für die hier verfolgten Zwecke jene Abweichungen ausser Belang; für die letzte Berechnungsart sind die Daten am zahlreichsten vorhanden [1]).

Eine zweite Methode liefert die Clausius-Mossotti'sche Theorie der Dielektrika (S. 298), wonach der Werth der Raumerfüllung

$$x = \frac{k-1}{k+2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \mathrm{II}$$

beträgt, wenn $k$ die Dielektricitätskonstante bezeichnet.

Einige nach diesen beiden ganz unabhängigen Methoden ausgeführte Berechnungen enthält folgende, einer Arbeit von Lebedew [2]) entnommene Tabelle; die Dielektricitätskonstante $k$ ist nach der von der Theorie geforderten und durch das Experiment gut bestätigten Formel

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

($d$ = Dichte) auf den Gaszustand bei 0° und 1 Atmosphäre Druck reduzirt, wobei die Messungen von Boltzmann (1875), Klemencic (1885) und Lebedew (1891) die Grundlage bilden.

| Substanz | $x$ | | $\frac{M}{22420\, x}$ |
|---|---|---|---|
| | nach I | nach II | |
| Stickoxydul . . . . . | 0,00048 | 0,00038 | 3,7 |
| Kohlensäure . . . . . | 0,00050 | 0,00033 | 4,0 |
| Aethylen . . . . . . | 0,00056 | 0,00054 | 2,4 |
| Chloräthyl . . . . . | 0,00097 | 0,00517 | 2,9 |
| Schwefelkohlenstoff . . | 0,00082 | 0,00097 | 4,3 |
| Schweflige Säure . . . | 0,00062 | 0,00318 | 4,6 |
| Aether . . . . . . | 0,00144 | 0,00220 | 2,3 |
| Alkohol . . . . . . | 0,00093 | 0,00297 | 2,2 |
| Benzol . . . . . . . | 0,00128 | 0,00123 | 2,7 |

[1]) Kontinuität etc. S. 136.
[2]) Wied. Ann. **44**, 288 (1891).

Wenn auch die Beobachtungsfehler weit übersteigende Abweichungen zwischen beiden Zahlenreihen vorhanden sind, so ist es immerhin sehr bemerkenswerth, dass die Grössenordnung so vortrefflich stimmt; es wird daher nicht zu gewagt erscheinen, jene Zahlen zu weiteren Schlüssen zu benützen.

**Dichte der Moleküle.** Aus dem Werth von $x$ lässt sich sofort das spezifische Gewicht $w$ der Moleküle berechnen; in 22420 ccm eines Gases von $0^0$ und 1 Atmosphäre Druck befindet sich ein Mol $M$; die Dichte der Moleküle beträgt also, bezogen auf Wasser von $4^0$

$$w = \frac{M}{22420\, x}.$$

In der dritten Kolumne der obigen Tabelle sind die Werthe jener Grösse unter Zugrundelegung der van der Waals'schen Zahlen von $x$ berechnet. Werthe derselben Grössenordnung erhält man, wenn man $w$ aus der Dielektricitätskonstante berechnet

$$w = d\,\frac{k+2}{k-1}.$$

Die spezifische Refraktion (S. 298) giebt also gleichzeitig wenigstens ein annäherndes Maass des spezifischen Volums $\frac{1}{w}$ der Moleküle.

**Grösse der Moleküle.** Die Kombination der soeben erhaltenen Resultate mit der Formel von Clausius und Maxwell (S. 208)

$$L = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2}\,\pi s^2} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\sqrt{2}\,L\pi s^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

führt uns einen wichtigen Schritt weiter. Die mittlere Weglänge $L$ hat sich nach drei verschiedenartigen Methoden wenigstens mit annähernder Uebereinstimmung ergeben, so dass wir ihrer ungefähren Grösse wohl sicher sind; $\lambda^3$, der Würfel, der im Durchschnitt ein Molekül des Gases enthält, kann gleich dem reziproken Werthe der in der Volumeinheit vorhandenen Anzahl Moleküle $N$ gesetzt werden, so dass wir für die Summe $Q$ der Querschnitte der Moleküle

$$Q = \frac{N\pi s^2}{4} = \frac{1}{4\sqrt{2}\,L} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

setzen können. Nehmen wir nunmehr an, dass die Moleküle kugelförmig seien, so wird das oben eingeführte Volumen der Moleküle

$$x = N\,\frac{s^3\pi}{6} = \frac{2}{3}\,s\,Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und es erscheint, wenn wir $Q$ mit (2) eliminiren, der Molekulardurchmesser

$$s = 6\sqrt{2}\,x\,L = 8{,}5\,x\,L$$

in lauter bestimmbaren Grössen ausgedrückt; so finden wir für Kohlensäure (S. 209)

$$s = 8{,}5 \times 0{,}000068 \times 0{,}00050 = 0{,}29 \text{ Millionstel mm}$$

und ähnliche Werthe bei anderen Stoffen.

**Zahl und Gewicht der Moleküle.** Die Zahl der in einem Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und unter Atmosphärendruck enthaltenen Moleküle finden wir nunmehr unmittelbar

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}\, L \pi s^2} = \frac{1}{72 \sqrt{2}\, L^3 x^2 \pi} = \frac{1}{319\, L^3 x^2}.$$

Diese Zahl muss nach Avogadro's Gesetz für alle Gase gleich gross, d. h. es muss

$$L^3 x^2 = \text{konst.}$$

sein. Benützen wir wieder die aus der inneren Reibung abgeleiteten Weglängen (S. 209), so finden wir

| | $L \times 16^{6}$ | $x \times 10^{5}$ | $L^3 x^2 \times 10^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Stickoxydul . . . . | 68 | 48 | 6,2 |
| Kohlensäure . . . | 68 | 50 | 7,5 |
| Aethylen . . . . . | 58 | 56 | 6,2 |
| Chloräthyl . . . . | 37 | 97 | 4,8 |
| Schweflige Säure . | 48 | 62 | 4,2 |
| | | Mittel | $5{,}8 \times 10^{-20}$ |

Für die Anzahl der Moleküle $N$, die im Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und Atmosphärendruck enthalten sind, folgt also

$$N = \frac{1}{319 \times 5{,}8}\, 10^{20} = 5{,}4 \times 10^{16}.$$

Nun wiegt 1 cmm Wasserstoff 0,000090 mg, ein Atom somit

$$\frac{0{,}000090}{2N} = 8{,}3 \times 10^{-22} \text{ mg.}$$

und das Molekül eines Gases vom Molekulargewichte $M$

$$y = 8{,}3\, M \times 10^{-22} \text{ mg.}$$

Diese Rechnungen hat zuerst van der Waals angestellt, nachdem schon früher Loschmidt (1865) eine Schätzung obiger Werthe versucht hatte. Die Kolloidmoleküle, deren $M$ über 10000 betragen kann, wiegen erst ca. $10^{-17}$ mg; lösen wir 1 mg Eiweiss in einem Liter Wasser, so befinden sich in jedem Kubikmillimeter immer noch $10^{11}$ Moleküle.

**Elektrische Ladung eines Ions.** 1 mg Wasserstoff enthält im Ionenzustand 9,66 absolute Elektricitätseinheiten (S. 360) gebunden, ein Atom also $8{,}0 \times 10^{-21}$. Diese Zahl ist allgemein die Grösse der elektrischen Ladung der einwerthigen Ionen; die der *n*-werthigen beträgt natürlich das *n*-fache.

Bewegt sich ein einziges Ion mit der Geschwindigkeit $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so repräsentirt dies einen galvanischen Strom von der Intensität $8{,}0 \times 10^{-20}$ Ampère; mit Hülfe der neueren sehr empfindlichen Galvanometer kann man aber erst einen Strom von ca. $10^{-11}$ Ampère nachweisen, der also der Bewegung von ca. 100 Millionen Ionen mit obiger Geschwindigkeit entsprechen würde.

Es wäre nicht undenkbar, dass elektrische Messungen zu einer direkten Bestimmung der elektrischen Ladung eines Ions und somit der absoluten Grösse der Moleküle führen könnten.

## Drittes Buch.

# Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I.).

---

### I. Kapitel.

## Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

**Ziel der Verwandtschaftslehre.** Als das letzte Ziel der Verwandtschaftslehre muss die Aufgabe bezeichnet werden, die bei den stofflichen Umwandlungen wirkenden Ursachen auf physikalisch wohl erforschte zurückzuführen. Die Frage nach der Natur der Kräfte, welche bei der chemischen Vereinigung oder Umsetzung der Stoffe ins Spiel treten, wurde schon früher aufgeworfen, als es eine wissenschaftliche Chemie gab. Bereits die griechischen Philosophen sprachen von der Liebe und dem Hass der Atome als Ursache der stofflichen Veränderungen und, was die Erkenntniss über das Wesen der chemischen Kräfte anlangt — viel weiter sind wir auch heute nicht gekommen. An der anthropomorphen Anschauungsweise der Alten haben wir im Grunde nur den Namen gewechselt, wenn wir die Ursache der chemischen Veränderungen in der wechselnden Affinität der Atome suchen.

An Versuchen zwar, zu bestimmten Vorstellungen zu gelangen, hat es nie gefehlt; zwischen den plumpen Anschauungen eines Borelli und Lemery, welche die Fähigkeit der Atome, sich fest an einander zu lagern, in ihrer hakenförmigen Struktur erblickten, und deren wir uns heute nur bildlich bedienen, wenn wir von der „Verkettung der Atome im Molekül" sprechen, und den wohl durchdachten Ausführungen eines Newton, Bergman, Berthollet, die in dem chemischen Prozess ein Attraktionsphänomen, dem Fallen eines Steines zur Erde vergleichbar, sahen, finden wir alle möglichen Abstufungen. Nur vorübergehend schien es, als ob die Identifizirung der chemischen Kräfte mit der Anziehung der verschiedenartigen Elektricitäten einen tieferen Einblick in ihr Wesen gewährte; denn auch über die Autorität eines Berzelius hinweg emanzipirte sich die Chemie von dieser Hypothese, welche, anstatt zu erweiterter Erkenntniss zu führen, die unbefangene Auffassung der Thatsachen nur zu trüben geeignet war. Man sagt nicht zu viel mit der Behauptung, dass keine Wechselwirkung der

Körper unter einander von der Physik entdeckt ist, die nicht auch von einem spekulativen Kopfe zur Erklärung der chemischen Kräfte herangezogen worden sei.

Der Erfolg hat bis jetzt aber keineswegs dem aufgewendeten Scharfsinn entsprochen; es kann nicht offen genug bekannt werden, dass wir von dem Ziele, die chemischen Umsetzungen auf das Spiel physikalisch wohl definirter und untersuchter Kräfte zurückzuführen, heute noch weit entfernt sind.

Angesichts dieser unleugbaren Thatsache muss man sich denn doch fragen, ob denn dieses Problem ein glücklich gewähltes oder nicht etwa ein verfrüht aufgeworfenes darstellt. Und in der That scheint es, als ob das intensive Hinarbeiten auf dieses Ziel zur Zeit nicht gerade vielversprechend, als ob der Unterbau, von dem aus man die reife Frucht pflücken kann, noch nicht sicher und hoch genug aufgeführt sei. Nirgends mehr zeigt sich der Meister, als gerade in der weisen Beschränkung, die sich der Naturforscher bei der Wahl des zu erreichenden Zieles aufzuerlegen hat, und nirgends liegt die Gefahr näher, werthvolle Arbeitskraft beim Hinarbeiten auf ein Problem fast nutzlos zu vergeuden, welches heute unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, die aber in kurzer Zeit vielleicht schon fast mühelos durch Ausnützung von auf scheinbar ganz anderen Gebieten errungenen Erfolgen überwunden werden können. Gerade die Geschichte der Chemie bietet hierfür ein schlagendes Beispiel; so lange die Alchymisten aus werthlosen Metallen Gold zu machen suchten, blieben ihre Bemühungen des Erfolges bar; erst die Beschäftigung mit scheinbar unbedeutenden Fragen schuf die wissenschaftliche Chemie.

Das näher liegende Ziel besteht nun darin, dass man in abwartender Entsagung, was die Frage nach dem Wesen der treibenden Kräfte bei chemischen Umsetzungen anbetrifft, das Augenmerk auf ihre Wirkungsweise, insbesondere auf ihre Abhängigkeit von den äusseren Bedingungen, wie Massenverhältniss, Temperatur und Druck, richtet. Und hier sind glänzende und unzweifelhafte Erfolge erzielt worden. Aehnlich wurden auch die Gesetze, durch welche der von den Gasen ausgeübte Druck geregelt wird, früher gefunden als seine Zurückführung auf die Stösse der Gasmoleküle; denkbar wäre es ja gewesen, dass ein genialer Blick aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Gasgesetze vor ihrer Entdeckung wenigstens zum Theil vorausgesehen hätte; in Wirklichkeit aber haben viele mühevolle Forschungen den Weg ebnen müssen, welcher zu der kinetischen Auffassung des Gaszustandes führte. Von einer anschaulichen Vorstellung des Vorganges einer chemischen Vereinigung sind wir noch weit entfernt; aber wir sind im Besitze fundamentaler Gesetze, welche ihn regeln. Als minderwerthig im Vergleich zum obigen Ziele wird man übrigens die Erforschung solcher Gesetze nicht ansehen dürfen; denn schliesslich wird ja auch der Standpunkt, von dem aus man z. B. die experimentelle Entdeckung der Gasgesetze als ihrer theoretischen Begründung mindestens ebenbürtig betrachtet, berechtigte Vertretung finden.

Wir können in mancher Hinsicht den gegenwärtigen Stand der Verwandtschaftslehre mit dem der theoretischen Astronomie vergleichen; letztere baut sich in von anderen Wissenschaften unerreichter Vollendung auf dem Newton'schen Gesetze auf, wonach sich zwei Massenpunkte dem Produkt ihrer Massen direkt und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional anziehen, ein Gesetz, welches uns die Wirkungsweise der Attraktion beschreibt, nicht ihr Wesen erklärt, welches bis heute uns dunkel ist. Die Fragestellung, welche der folgenschweren Entdeckung dieses Gesetzes voranging, war nicht, warum, sondern wie fällt ein Stein zur Erde. Aehnlich wurde ein grosser Erfolg der chemischen Mechanik erzielt, als man sich nicht fragte, warum, sondern wie invertiren Säuren in wässeriger Lösung den Rohrzucker. Und wenn auch bei der Komplizirtheit der chemischen Erscheinungen, wo im scharfen Gegensatz zur Astronomie die individuelle Natur der Materie zum schärfsten Ausdruck gelangt, ein so einfaches und allgemein gültiges Gesetz wie das Newton'sche sich bis jetzt nicht hat ermitteln lassen, so ist die theoretische Chemie doch im sicheren Besitze einer Anzahl allgemeiner Naturgesetze, durch welche, ähnlich wie die theoretische Astronomie den Himmelskörpern ihre Bahnen anweist, eine formale Beschreibung des Verlaufes chemischer Vorgänge ermöglicht wird.

Die Begründung und Anwendung dieser Gesetze soll den zweiten Theil unserer Darstellung der theoretischen Chemie bilden.

**Chemischer Gleichgewichtszustand.** Wenn wir eine Anzahl reaktionsfähiger Stoffe zusammenbringen und so ein chemisches System, wie wir es nennen wollen, herstellen, so wird eine Reaktion vor sich gehen, die aber nach Ablauf einer genügend langen Zeit ihr Ende erreicht; wir sagen dann, unser System befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Im Allgemeinen ist nur für bestimmte Bedingungen des Druckes und der Temperatur der Gleichgewichtszustand ein bestimmter und eine Aenderung jener Grössen hat eine Aenderung des letzteren im Gefolge. Uebrigens bedarf es grosser Vorsicht, ehe man ein System als im Gleichgewichtszustande befindlich anspricht; denn die Beobachtung, dass auch nach längerer Zeit sich keine stoffliche Umwandlung nachweisen lässt, ist hierzu keineswegs immer ausreichend. So kann man ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wie viele Versuche gezeigt haben, Jahre lang im zugeschmolzenen Glasballon aufbewahren, ohne dass merkliche Wasserbildung eintritt; trotzdem sind die beiden Gase keineswegs im Gleichgewichte, sondern wir haben alle Gründe zu der Annahme, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion eben nur zu langsam vor sich geht, um in einem der Beobachtung zugänglichen Zeitraume nachgewiesen werden zu können, und dass der wirkliche Gleichgewichtszustand erst nach einer fast (aber nicht absolut) vollständigen Vereinigung der Gase zu Wasser eingetreten ist, dass es aber zur Erreichung desselben bei gewöhnlicher Temperatur eines ungeheuer langen Zeitraums bedarf.

**Umkehrbare Reaktion.** Wir wollen im Folgenden unter dem allgemeinen Symbol

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

den Ausdruck einer Reaktionsgleichung verstehen, welche aussagt, dass $n_1$ Moleküle des chemisch einheitlichen Stoffes $A_1$ und $n_2$ Moleküle des Stoffes $A_2$ u. s. w. zusammentreten, um $n_1'$ Moleküle des Stoffes $A_1'$ und $n_2'$ Moleküle des Stoffes $A_2'$ u. s. w. zu bilden. Es können die Stoffe $A_1$, $A_2 \ldots$, $A_1'$, $A_2' \ldots$ in beliebiger Anzahl und Menge zugegen sein und in beliebigem Aggregatzustande sich befinden; wir sagen, die Stoffe sind bei einem gewissen Mengenverhältniss bezüglich obiger Reaktion im chemischen Gleichgewicht, wenn sie bei diesem Mengenverhältniss beliebig lange neben einander lagern können, ohne dass ein Umsatz im Sinne obiger Reaktionsgleichung, weder in der einen Richtung noch in der entgegengesetzten, sich vollzieht.

Wir nennen nun eine nach obigem Schema verlaufende Reaktion umkehrbar (oder reziprok), wenn sie im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe $A_1$, $A_2$ u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss einiger (nicht aller) Reaktionsprodukte $A_1'$, $A_2' \ldots$, und wenn sie im entgegengesetzten Sinne vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe $A_1'$, $A_2'$ u. s. w. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuss der Reaktionsprodukte $A_1$, $A_2$ u. s. w., doch so, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand in beiden Fällen derselbe ist, wenn wir von äquivalenten Mengen ausgehen.

Ein ausgezeichnetes Beispiel einer umkehrbaren Reaktion ist die Esterbildung, die nach der Gleichung

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underset{\text{Aethylacetat}}{C_2H_5\text{-}CH_3COO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

vor sich geht; ein Molekül Aethylalkohol und ein Molekül Essigsäure treten zusammen, um ein Molekül des Esters (Aethylacetat in diesem Falle) und ein Molekül Wasser zu bilden, oder umgekehrt. Wenn wir nämlich Alkohol und Essigsäure zusammenbringen, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts vor sich; mischen wir hingegen ein Molekül des Esters mit einem Molekül Wasser, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links vor sich; dieselbe verläuft aber in beiden Fällen nicht vollständig, d. h. bis zum Verbrauch der reagirenden Bestandtheile, sondern sie macht vorher Halt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei welchem alle vier reagirenden Bestandtheile neben einander vorhanden sind. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen aus, d. h. von Mengenverhältnissen, welche durch Umwandlung im Sinne der Reaktionsgleichung in einander überführbar sind, so gelangen wir in beiden Fällen zum identischen Gleichgewichtszustande. Bringen wir also, um den einfachsten Fall zu wählen, ein g-Molekül Alkohol (46 g) mit einem g-Molekül Essigsäure (60 g) oder ein g-Molekül Aethylacetat (88 g) mit einem g-Molekül Wasser (18 g) zusammen, so erhält in beiden

Fällen, wie die Erfahrung lehrt, das Reaktionsgemisch die schliessliche Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Molekül Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol. Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Ester} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Wasser.}$$

Wir nennen ein chemisches System homogen, wenn dasselbe in allen seinen Punkten physikalisch und chemisch gleiche Beschaffenheit besitzt, und wir nennen es inhomogen, wenn dies nicht der Fall ist. Ein z. B. von einem Gasgemisch oder einer Lösung gebildetes System nennen wir homogen; sind aber ausserdem feste Körper zugegen, oder trennt sich die Flüssigkeit in verschiedene Schichten, so wird das System inhomogen.

Man war früher wohl häufig der Meinung, dass die „umkehrbaren Reaktionen“ zu den Ausnahmen gehören, oder dass man zwei verschiedene Klassen von Reaktionen zu unterscheiden habe, die umkehrbaren und die nichtumkehrbaren; allein eine derartige scharfe Grenze existirt durchaus nicht, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es sich bei geeigneter Versuchsanordnung immer wird erreichen lassen, dass eine Reaktion bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht, d. h. dass im Prinzip jede Reaktion umkehrbar ist. Wenn wir gleichwohl im Folgenden unsere Betrachtungen ausdrücklich auf umkehrbare Reaktionen beziehen, so legen wir uns nur insofern eine Beschränkung auf, als wir voraussetzen, dass für die betreffende Reaktion die Bedingungen der Umkehrbarkeit bereits gefunden sind. Auch dann, wenn eine Reaktion vom praktischen Standpunkte aus vollständig verläuft, wie z. B. die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, haben wir durchaus keinen Grund, einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Esterbildung zu statuiren, die bei äquivalentem Mengenverhältniss von Säure und Alkohol nur bis zu $^2/_3$ des möglichen Umsatzes vor sich geht; der Unterschied ist eben nur ein quantitativer, indem Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalentem Verhältniss sich auch sicherlich nicht absolut vollständig vereinigen, sondern die Reaktion auch hier zweifellos früher Halt macht, ehe die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, wenn auch die Mengen von beiden Gasen, die bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewichte unverbunden bleiben, wegen ihrer Geringfügigkeit dem direkten chemischen Nachweise sich entziehen.

Wir werden das Gesetz der Massenwirkung nun zunächst für umkehrbare Reaktionen, die in einem homogenen System vor sich gehen, entwickeln; es wird dann später keine Schwierigkeit bieten, es für die inhomogenen Systeme zu erweitern. Nach dem Vorgange van't Hoff's führen wir in die Reaktionsgleichung, um anzudeuten, dass wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu thun haben, an Stelle des Gleichheitszeichens zwei über einander stehende, nach entgegengesetzter Richtung zeigende Pfeile ein ($\rightleftarrows$).

Das Gesetz der Massenwirkung wird uns nicht nur darüber unterrichten, wie der Gleichgewichtszustand in einem chemischen System sich

mit dem Mengenverhältniss der reagirenden Komponenten ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist das Grundgesetz sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Hingegen sagt das Massenwirkungsgesetz über den Einfluss der Temperatur nichts aus; die hierfür geltenden Gesetze werden im vierten Buche (Umwandlungen der Energie) besprochen werden.

**Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung.** Wir wollen annehmen, dass in einem homogenen Systeme die Molekülgattungen $A_1$, $A_2 \ldots A_1'$, $A_2' \ldots$ zugegen sind, welche nach dem Schema, und zwar nur nach diesem,

$$A_1 + A_2 + \ldots \rightleftharpoons A_1' + A_2' + \ldots$$

auf einander einwirken können; verglichen mit der allgemeinen Reaktionsgleichung S. 399 haben wir hier also den einfacheren Fall, dass die Grössen $n_1$, $n_2 \ldots n_1' \, n_2' \ldots$ alle gleich 1 sind, dass also von jedem Stoffe nur ein Molekül an der Reaktion sich betheiligt. Die reagirenden Stoffe mögen gasförmig sein oder ein flüssiges Gemisch bilden oder schliesslich in einem beliebigen Lösungsmittel gelöst sein; in jedem Fall können wir über den Verlauf der Reaktion folgende Betrachtung anstellen. Damit ein Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung in der Richtung von links nach rechts stattfinde, ist es offenbar nothwendig, dass die Moleküle $A_1$, $A_2 \ldots$ sämmtlich in einem Punkte zusammenstossen; andernfalls ist eine Reaktion unmöglich, weil eben Nebenreaktionen zunächst ausgeschlossen sein sollen. Ein derartiger Zusammenstoss braucht aber natürlich nicht nothwendig zu der Umlagerung der Atome in den einzelnen Molekülen zu führen, welche obige Reaktion ausmacht; vielmehr muss ausserdem dieser Zusammenstoss ein derartig günstiger sein, dass die erforderliche Lockerung des Atomverbandes in den einzelnen Molekülen statthat, welche der Umlagerung vorausgehen muss. Unter einer grossen Anzahl derartiger Zusammenstösse wird also nur ein bestimmter, unter vergleichbaren äusseren Umständen gleicher Procentsatz mit einem Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts verbunden sein; aber dieser Umsatz wird um so grösser werden, je zahlreicher die Zusammenstösse sind, und zwar muss zwischen beiden Grössen direkte Proportionalität stattfinden. Beachten wir nun, dass die Zahl der Zusammenstösse offenbar jeder der Koncentrationen der Körper $A_1$, $A_2 \ldots$, also insgesammt dem Produkte dieser Koncentrationen proportional sein muss, so ergiebt sich die Geschwindigkeit $v$ des Umsatzes im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts

$$v = k \, c_1 \, c_2 \ldots$$

$c_1$, $c_2 \ldots$ bedeuten darin die räumlichen Koncentrationen, d. h. die Anzahl von g-Molekeln, mit denen die Stoffe $A_1$, $A_2 \ldots$ im Liter enthalten sind, und $k$ ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, welche der Geschwindigkeitskoefficient genannt werden möge.

Genau die gleiche Ueberlegung haben wir nun aber auch für die Moleküle $A_1'$, $A_2'$ . . . anzustellen; auch hier wird der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links mit der Zahl der Zusammenstösse aller dieser Moleküle in einem Punkte zunehmen, und letztere wieder dem Produkte ihrer räumlichen Koncentrationen proportional sein. Bezeichnen wir mit $k'$ den entsprechenden Proportionalitätsfaktor, so ergiebt sich die Geschwindigkeit $v'$, mit welcher der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links erfolgt,

$$v' = k' c_1' c_2' \ldots$$

wenn $c_1'$, $c_2'$ . . . wieder die Anzahl g-Moleküle bedeuten, mit welcher jeder der Stoffe $A_1'$, $A_2'$ . . . im Liter vorhanden ist.

Diese räumlichen Koncentrationen bezeichnet man häufig auch als die aktiven Massen der reagirenden Komponenten. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts — oder umgekehrt — ist also proportional dem Produkte der aktiven Massen der links — oder rechts — stehenden Komponenten.

Weder $v$ noch $v'$ können wir einzeln beobachten; vielmehr liefert uns die messende Verfolgung eines Reaktionsverlaufes stets die Differenz dieser beiden Grössen. Denn die wirklich beobachtbare totale Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Differenz obiger beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen, weil eben der in jedem Zeitmoment wirklich beobachtete Umsatz gleich dem Umsatze in dem einen Sinne vermindert um den Umsatz im entgegengesetzten Sinne während dieses Zeitmomentes ist.

Dementsprechend haben wir, wenn Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nicht etwa anzunehmen, dass überhaupt kein Umsatz mehr stattfindet; vielmehr wird hier nur der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts kompensirt durch den Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links und demgemäss wird der zu beobachtende totale Umsatz gleich Null, d. h. das System befindet sich im Gleichgewicht. Es ergiebt sich also hierfür die Beziehung

$$v - v' = o$$

und demgemäss

$$k c_1 c_2 \ldots = k' c_1' c_2' \ldots,$$

das Grundgesetz der chemischen Statik.

Die Anschauung, dass im Gleichgewichtszustande nicht absolute Indifferenz zwischen den reagirenden Stoffen besteht, sondern dass vielmehr streng genommen die reagirenden Bestandtheile unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, und dass hier nur der gegenseitige Umsatz sich gerade aufhebt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der stofflichen Veränderungen überhaupt. Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass das Gleichgewicht in diesem und in analogen Fällen kein statisches, sondern ein dynamisches sei. Diese Anschauungsweise hat sich als eine unmittelbare Folge der kinetisch-molekularen Betrachtungsweise ergeben und ist insbesondere

beim Ausbau der kinetischen Gastheorie häufig mit Erfolg durchgeführt worden. So hat man das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf nach Clausius nicht etwa so aufzufassen, als ob hier weder flüssiges Wasser verdampfe noch gasförmiges sich kondensire; vielmehr finden beide Vorgänge auch im Gleichgewicht, d. h. bei Berührung von gesättigtem Wasserdampf mit Wasser, ununterbrochen statt; nur treten durch ein bestimmtes Oberflächenstück des flüssigen Wassers in einem beliebigen Zeitmoment ebenso viele Wassermoleküle in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung hindurch (vgl. auch S. 216). Für den chemischen Umsatz ist diese Anschauung zuerst von Williamson (1851) angedeutet und später von Guldberg und Waage, Pfaundler u. A. näher ausgeführt worden.

Für den Reaktionsverlauf, d. h. für die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz in jedem Augenblick dem Gleichgewichtszustande zustrebt, gilt nach den mitgetheilten Betrachtungen die Gleichung

$$V = v - v' = k c_1 c_2 \ldots - k' c_1' c_2' \ldots,$$

welche das Grundgesetz der chemischen Kinetik bildet.

Natürlich stellt die Gleichgewichtsformel nur einen speziellen Fall der soeben abgeleiteten dar, zu der man gelangt, wenn man die totale Geschwindigkeit gleich Null setzt; wie man ja auch in der analytischen Mechanik aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen sofort durch Spezialisirung zu den Gleichgewichtsbedingungen gelangt.

Es bietet keine Schwierigkeit, obige Gleichungen für den Fall zu verallgemeinern, dass die Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

vor sich geht, wo $n_1, n_2 \ldots, n_1', n_2' \ldots$ die Anzahl der Moleküle bedeuten, mit der sich jeder Stoff an der Reaktion betheiligt, also nothwendig ganze und meistens nicht grosse Zahlen sind (meistens eins oder zwei, selten drei oder grösser). Auch hier haben wir $v$ sowohl als $v'$ der Anzahl der Zusammenstösse aller zur Reaktion nothwendigen Molekülgattungen proportional zu setzen, müssen aber beachten, dass jetzt $n_1$ Moleküle $A_1$, $n_2$ Moleküle $A_2$ u. s. w. gleichzeitig zusammentreffen müssen, damit die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts sich abspielen kann, und ebenso müssen natürlich $n_1'$ Moleküle $A_1'$, $n_2'$ Moleküle $A_2'$ u. s. w. in einem Punkte zusammentreffen, damit die entgegengesetzte Reaktion möglich sei.

Betrachten wir die Bahn eines einzigen, beliebig herausgegriffenen Moleküls, so wird die Zahl seiner Zusammenstösse mit anderen gleichartigen Molekülen der Koncentration $c$ der betreffenden Molekülgattung proportional sein, der das Molekül angehört; die Zahl der Zusammenstösse zwischen zwei gleichartigen Molekülen der betrachteten Gattung überhaupt ist nun aber das $c$-fache, d. h. die Zahl der Zusammenstösse zwischen zwei gleichartigen Molekülen ist dem Quadrat der Koncentration $c$ proportional und allgemein ergiebt sich, dass die Zahl von Zusammenstössen $n$ gleichartiger Moleküle einer Gattung $c^n$ proportional zu setzen ist.

Die Zahl der Zusammenstösse von $n_1$ Molekülen $A_1$, $n_2$ Molekülen $A_2$ ist demgemäss $c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$ proportional und für die damit proportionale Reaktionsgeschwindigkeit $v$ ergiebt sich also

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots$$

und entsprechend die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit

$$v' = k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots;$$

die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum durch die Differenz der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$V = v - v' = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

gegeben, eine Formel, welche den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für den Fall **homogener Systeme** darstellt. Setzt man $V$ gleich Null, so erhält man natürlich wieder die für den Gleichgewichtszustand gültige Formel:

$$\frac{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = \text{konst.}$$

Man findet häufig in der Litteratur den Fehler, dass die aktive Masse eines Stoffes, der mit $n$ Molekülen reagirt, $c$ anstatt $c^n$ gesetzt wird. Dies Versehen ist um so weniger zu rechtfertigen, als bei Guldberg und Waage selber sich bereits die richtige Auffassung über diesen Punkt vorfindet; allein da trotzdem selbst gegenwärtig noch hierüber vielfach Unklarheit herrscht, erscheint ein besonderer Hinweis am Platze, dass sowohl unzählige Erfahrungsthatsachen sowie auch die eben besprochene kinetische und die thermodynamische Beweisführung, die im letzten Buch mitgetheilt werden soll, einem Zweifel hierüber keinen Raum geben.

Es sei übrigens betont, dass die obige kinetische Ableitung[1]) des Gesetzes der chemischen Massenwirkung kaum den Rang eines vollgültigen Beweises beansprucht, sondern nur als ein Mittel zur Plausibelmachung dieses Gesetzes betrachtet werden darf; einen strengeren, theoretischen Beweis wird uns im letzten Buche die Thermodynamik erbringen und seinen eigentlichen Beweis wird es an einer Fülle von Thatsachen finden, die theils ohne jenes unverständlich bleiben würden, theils an der Hand des allgemeinen Gesetzes erst entdeckt worden sind. Die neuere Entwicklung der theoretischen Chemie führt immer überzeugender zu der Erkenntniss, dass wir in der Formulirung der chemischen Massenwirkung den Ausdruck eines der bedeutungsvollsten Naturgesetze zu erblicken haben, welches dazu berufen ist, das Fundament für den weiteren Ausbau der Verwandtschaftslehre zu liefern.

**Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung.** Als die erste wichtige Theorie, welche sich die Beschreibung der Wirkungsweise der chemischen Kräfte zur Aufgabe machte, muss die von dem schwedischen Chemiker Bergman im Jahre 1775 entwickelte an-

---

[1]) Eine strengere findet man Boltzmann, Wied. Ann. **22.** 68 (1884).

gesehen werden, deren leitendes Prinzip sich in folgenden Satz einkleiden lässt:

Die Grösse der chemischen Affinität kann man durch eine bestimmte Zahl ausdrücken; wenn die Affinität des Stoffes $A$ zu dem Stoffe $B$ grösser ist als zu dem Stoffe $C$, so wird letzterer von $B$ vollständig aus seiner Verbindung mit $A$ verdrängt werden im Sinne der Gleichung:

$$AC + B = AB + C.$$

Diese Theorie lässt also den Einfluss des Mengenverhältnisses der reagirenden Stoffe gänzlich ausser Acht, und sie musste verlassen werden, sobald ein solcher nachgewiesen war.

Einen Versuch, diesen Faktor zu berücksichtigen, machte Berthollet (1801), welcher den Begriff des chemischen Gleichgewichts in die Wissenschaft eingeführt hat; die Anschauungen des französischen Chemikers lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen:

Die verschiedenen Stoffe besitzen verschiedene Affinität zu einander, welche jedoch nur bei unmittelbarer Berührung zur Geltung kommt; ausser von der chemischen Affinität aber hängt der Gleichgewichtszustand noch wesentlich von dem Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe ab.

Der richtige Kern der Ideen Berthollet's ist auch heute noch das leitende Grundprinzip der Verwandtschaftslehre; insbesondere gilt dies von der Auffassung vieler Reaktionen, welche im Sinne Bergman's vollständig, d. h. bis zum Verbrauche der reagirenden Komponenten verlaufen, dies aber nur aus dem Grunde, weil von den Reaktionsprodukten eins oder mehrere aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisiren oder verdampfen und so die entgegengesetzte Reaktion unmöglich wird.

An Berthollet's Ideen anknüpfend gelang es zwei norwegischen Forschern, Guldberg und Waage, den Einfluss der reagirenden Massen in ein einfaches Gesetz, das oben dargelegte Gesetz der chemischen Massenwirkung, zu kleiden. Die Resultate ihrer theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind in der 1867 zu Christiania erschienenen Schrift[1] „Études sur les affinités chimiques" niedergelegt, seit deren Erscheinen eine neue Epoche der theoretischen Chemie datirt.

Uebrigens sind schon vorher von Wilhelmy (1850) und Harcourt und Esson (1866) Formeln zur Beschreibung des Verlaufes gewisser chemischer Vorgänge aufgestellt worden, welche bereits als Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung aufzufassen sind. Das Verdienst von Guldberg und Waage, letzteres in seiner vollen Bedeutung erkannt und nach allen Seiten hin konsequent durchgeführt zu haben, bleibt hierdurch natürlich ungeschmälert.

---

[1] Im Auszuge mitgetheilt Journ. prakt. Chem. [2] **19.** 69 (1879).

Die Abhandlung der beiden skandinavischen Forscher blieb vielfach unbekannt; so kam es, dass Jellet (1873), van't Hoff (1877) u. A. unabhängig zum gleichen Gesetze gelangen konnten.

Die thermodynamische Begründung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung verdanken wir in erster Linie Horstmann, Gibbs und van't Hoff; im vierten Buche werden wir darauf des Näheren zu sprechen kommen.

## II. Kapitel.

## Chemische Statik. Homogene Systeme.

**Gleichgewicht zwischen Gasen.** Entsprechend den verschiedenen Aggregatzuständen der Stoffe kann das betrachtete, in allen seinen Theilen physikalisch wie chemisch homogene und im Gleichgewichtszustande befindliche System gasförmig, flüssig oder fest sein. Gemäss dem alten Grundsatze „corpora non agunt nisi fluida" wäre die letzte Gattung homogener Systeme eigentlich von der Betrachtung von vorneherein auszuschliessen; allein eine, wenn auch spärliche Erfahrung hat diesen Grundsatz zwar nicht gerade zu Schanden werden lassen, aber doch seine durchgehende Gültigkeit widerlegt, so dass der Vollständigkeit halber auch dem Gleichgewicht, welches sich in einem im festen Aggregatzustande befindlichen homogenen Gemische herstellt, eine allerdings sehr kurze Besprechung gewidmet werden muss.

Für die gasförmigen Systeme hat der Begriff der „aktiven Masse" eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung. Wir verstanden unter der aktiven Masse eines Stoffes (einer Molekülgattung) die Anzahl Mole, mit welcher derselbe im Liter vorhanden ist; nun entspricht aber der Partialdruck, unter welchem ein Gas in einem Gasgemische steht, einfach dieser Grösse, weil eben nach Avogadro's Gesetz der Druck eines Gases nur von der Molekülzahl abhängt, mit welcher es in der Volumeinheit enthalten ist. Wir können also in die Gleichung S. 404 einfach an die Stelle der Koncentrationen die damit proportionalen Partialdrucke der verschiedenen Molekülgattungen einsetzen, welche sich an der Reaktion betheiligen. Es wird so, wenn in einem gasförmigen System eine Reaktion im Sinne der Gleichung

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

sich abspielt, und wenn die Partialdrucke der Molekülgattungen $A_1$, $A_2 \ldots p_1$, $p_2 \ldots$, diejenigen der Molekülgattungen $A_1'$, $A_2' \ldots$ $p_1'$, $p_2' \ldots$ betragen, für den Gleichgewichtszustand folgende Beziehung erhalten:

$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots} = \frac{k}{k'} = K.$$

In dieser Formel kommt nur das Verhältniss der beiden Ge-

schwindigkeitskoefficienten vor; wir wollen diese Grösse den „Gleichgewichtskoefficienten“ nennen und mit $K$ bezeichnen.

**Bildung des Jodwasserstoffs.** Es sei obige Formel zunächst auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff angewendet, welche im Sinne der Gleichung

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

erfolgt. Diese Reaktion ist zuerst von Hautefeuille[1]), später von Lemoine[2]) sehr eingehend untersucht worden. Letzterer liess in zugeschmolzenen Glasballons gewogene Jodmengen auf ein gemessenes Volum Wasserstoff einwirken; nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte, wurde der Balloninhalt in ein Eudiometer übergeführt und der zurückgebliebene Wasserstoff gemessen, während der gebildete Jodwasserstoff von der Sperrflüssigkeit (Wasser) absorbirt wurde. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich langsam und träge vor sich, dass die beiden Stoffe absolut indifferent gegen einander zu sein scheinen und demgemäss von einander getrennt werden können (z. B. durch Absorption, wie bei Lemoine's Versuchen), ohne dass während der Trennung eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu besorgen ist. Mit der Temperatur wächst aber — eine ganz allgemeine Erscheinung — die Geschwindigkeit der Einwirkung ganz enorm; bei 265° (Oelbad) zählte die Zeit, die bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich war, nach Monaten, bei 350° (siedendes Quecksilber) nach Tagen, bei 440° (siedender Schwefel) nach Stunden. Mit zunehmendem Drucke stieg die Geschwindigkeit der Einwirkung ebenfalls, was übrigens mit den kinetischen Betrachtungen im besten Einklange ist. Besondere Versuche bewiesen, dass der schliesslich erreichte Gleichgewichtszustand derselbe ist, ob man von einem Gemisch von Wasserstoff und Joddampf, oder aber der entsprechenden Menge von Jodwasserstoff mit Ueberschuss eines der Reaktionsprodukte ausgeht, den Endzustand also durch einen Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts oder in umgekehrter Richtung sich herstellen lässt.

Bezeichnen wir den Partialdruck des Jodwasserstoffs mit $p$, denjenigen des Jods und des Wasserstoffs mit $p_1$ und $p_2$, so wird im Gleichgewichtszustande

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K.$$

Der Gesammtdruck des Gasgemisches ist nach dem Dalton'schen Gesetz dann natürlich

$$P = p + p_1 + p_2.$$

Untersuchen wir zunächst, wie sich der Gleichgewichtszustand mit dem äusseren Drucke ändert; komprimiren wir das Reaktions-

---

[1]) Compt. rend. **64.** 618 (1867).

[2]) Ann. chim. phys. [5] **12.** 145 (1877).

gemisch bis auf den $n$-ten Theil, so steigen auch die einzelnen Partialdrucke auf das $n$-fache ihres Werthes; nun ist aber

$$\frac{np_1 \, np_2}{n^2 p^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K,$$

d. h. die neuen Druckwerthe genügen der Gleichgewichtsformel und es findet dementsprechend keine Aenderung des Mengenverhältnisses in Folge von Druckänderungen statt; der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom äusseren Druck. Dies Resultat wird offenbar allgemein dann sich ergeben, wenn durch die Reaktion keine Aenderung in der Molekülzahl bedingt ist.

Lemoine fand nun für die unten verzeichneten Werthe des Gesammtdruckes $P$ folgende Zersetzungskoefficienten $x$ (Menge des freien dividirt durch die Menge des insgesammt vorhandenen Wasserstoffs); bei allen diesen Versuchen war der Glasballon anfänglich mit Jodwasserstoff beschickt worden.

| $P$ | $x$ | |
|---|---|---|
| 4,5 Atm. | 0,24 | |
| 2,3 " | 0,255 | |
| 1,0 " | 0,27 | $t = 440°$. |
| 0,5 " | 0,25 | |
| 0,2 " | 0,29 | |

Ein Einfluss des Druckes auf den Zersetzungsgrad des Jodwasserstoffs ist in obigen Zahlen der Theorie entsprechend nicht erkennbar, doch weisen die Werthe unregelmässige starke Schwankungen auf. Ebenso lässt die Berechnung der übrigen Versuche Lemoine's (vgl. darüber erste Auflage dieses Buches S. 350) keinen Zweifel, dass eine störende Fehlerquelle die Sicherheit dieser Resultate beeinträchtigt hat.

In der That konstatirte neuerdings M. Bodenstein[1]), welcher die Untersuchung Lemoine's wieder aufgenommen hat, dass von der Glaswand merkliche Mengen Jodwasserstoff aufgenommen werden, dass also am Gleichgewichtszustande weniger von diesem Gase theilnimmt, als man aus der Menge in Freiheit befindlichen Wasserstoffs bei der Versuchsanordnung Lemoine's berechnet; indem Bodenstein nach Herstellung des chemischen Gleichgewichts ausser dem Volum des freien Wasserstoffs noch die vorhandenen Mengen freien Jods und freien Jodwasserstoffs einzeln titrimetrisch bestimmte, konnte er sowohl die Unabhängigkeit der Zersetzung des Jodwasserstoffs vom Druck exakt nachweisen, wie überhaupt zu einer scharfen Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf diese Reaktion gelangen.

Bezeichnen wir nämlich, wie oben, mit $x$ den Zersetzungsgrad reinen Jodwasserstoffs, so wird

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 1 (1897).

$$p = P(1 - x),\ p_1 = p_2 = \frac{P}{2}x$$

. somit

$$\frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K.$$

Lassen wir in einem bestimmten Volum $a$ Mole Jod und $b$ Mole ısserstoff reagiren und sei $2\gamma$ die Anzahl Mole Jodwasserstoff, die ı bilden, so verbleiben $a - \gamma$ Mole freien Jods und $b - \gamma$ Mole ıen Wasserstoffs und es ergiebt sich

$$p = P\frac{2\gamma}{a+b},\ p_1 = P\frac{a-\gamma}{a+b},\ p_2 = P\frac{b-\gamma}{a+b}$$

1 demgemäss

$$\frac{(a-\gamma)(b-\gamma)}{4\gamma^2} = K$$

1 nach $\gamma$ aufgelöst

$$\gamma = \frac{a+b}{2(1-4K)} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4K)^2} - \frac{ab}{1-4K}}.$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gute Uebereinstimmung ischen Rechnung und Versuch; darin bedeuten $a$ und $b$ die Anzahl bikcentimeter gasförmigen Jods und Wasserstoffs, reduzirt auf 0° 1 760 mm Druck, die in den benutzten Glasballons von ca. 13 ccm ıalt zur Reaktion gelangten, $\gamma$ die in gleichem Maasse ausgedrückte ›ildete Jodwasserstoffmenge. Direkt bestimmt wurden, wie oben rähnt, $a - \gamma$, $b - \gamma$ und $\gamma$.

Erhitzung in Schwefeldampf; $x = 0{,}2198$, $K = 0{,}01984$.

| $a$ | $b$ | $2\gamma$ ber. | $2\gamma$ gef. | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 2,94 | 8,10 | 5,64 | 5,66 | + 0,02 |
| 5,30 | 7,94 | 9,49 | 9,52 | + 0,03 |
| 9,27 | 8,07 | 13,47 | 13,34 | — 0,13 |
| 14,44 | 8,12 | 14,93 | 14,82 | — 0,09 |
| 27,53 | 8,02 | 15,54 | 15,40 | — 0,14 |
| 33,10 | 7,89 | 15,40 | 15,12 | — 0,28 |

Erhitzung in Quecksilberdampf; $x = 0{,}1946$, $K = 0{,}01494$.

| $a$ | $b$ | $2\gamma$ ber. | $2\gamma$ gef. | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 2,59 | 6,63 | 4,98 | 5,02 | + 0,04 |
| 5,71 | 6,22 | 9,55 | 9,60 | + 0,05 |
| 10,40 | 6,41 | 11,88 | 11,68 | — 0,20 |
| 26,22 | 6,41 | 12,54 | 12,34 | — 0,20 |
| 23,81 | 6,21 | 12,17 | 11,98 | — 0,19 |
| 22,29 | 6,51 | 12,71 | 12,68 | — 0,03 |

Die obigen Tabellen enthalten wohl die exakteste bisher ausgeführte Prüfung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für homogene gasförmige Systeme.

**Dissociationserscheinungen bei Gasen.** Eine Klasse von Reaktionen, die wegen ihrer Einfachheit und der Häufigkeit ihres Vorkommens ganz besondere Berücksichtigung verdienen, sind die sogenannten Dissociationserscheinungen. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass in der allgemeinen Reaktionsgleichung die auf der einen Seite stehenden Stoffe sich auf ein einziges Molekül reduziren, also nach dem Schema

$$A = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots$$

verlaufen; $A$ ist die im Dissociationszustande befindliche Molekülgattung, $A_1'$, $A_2' \dots$ sind die Dissociationsprodukte. Bedeutet $p$ den Partialdruck jener, $p_1'$, $p_2' \dots$ diejenigen der letzteren, so gilt nach dem Früheren für den Gleichgewichtszustand die Beziehung:

$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots}{p} = K,$$

wo man $K$ als Dissociationskonstante bezeichnet.

Mit zunehmender Dissociation wächst die Molekülzahl des Systems; da man in der Bestimmung der Dampfdichte ein bequemes und genaues Mittel besitzt, um jene kennen zu lernen, so bietet die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes hier keine Schwierigkeit. Betrachten wir der Einfachheit willen ein Gas, welches in zwei neue Moleküle sich dissociirt, die einander gleich, wie bei der Dissociation des Stickstoffdioxyds

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2 + NO_2$$

oder verschieden sein können, wie bei der Dissociation des Phosphorpentachlorids in Chlor und Trichlorid

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

der Fall ist. Es sei $\delta$ die Dampfdichte des unzersetzten Gases, wie sie sich aus seinem Molekulargewichte berechnet; bei vollständiger Dissociation würde die Molekülzahl verdoppelt werden, die Dampfdichte also $\frac{\delta}{2}$ betragen. Dann ist nach S. 336

$$1 + \alpha = \frac{\delta}{\Delta}; \ \alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}.$$

Der Gesammtdruck $P$ des Systems, bei welchem $\Delta$ gemessen ist, setzt sich zusammen aus dem Drucke der unzersetzten Moleküle und demjenigen der Dissociationsprodukte; bezeichnen wir jenen mit $p$, diesen mit $p'$, so ist nach Dalton's Gesetz

$$P = p + p'.$$

Da nun die Anzahl der unzersetzten Moleküle zur Anzahl der dissociirten sich wie $1 - \alpha$ zu $2\alpha$ verhält, so ist

$$p = P\,\frac{1-\alpha}{1+\alpha} = P\left[2\,\frac{\Delta}{\delta} - 1\right]$$

$$p' = P\,\frac{2\alpha}{1+\alpha} = 2P\left[1 - \frac{\Delta}{\delta}\right].$$

Das Gesetz der Massenwirkung liefert nun die Beziehung

$$p'^2 = Kp,$$

worin $K$ die Dissociationskonstante bedeutet, oder nach Einsetzung der soeben für die Partialdrucke erhaltenen Ausdrücke ergiebt sich für die Gleichung der Dissociationsisotherme

$$\frac{4[\delta-\Delta]^2 P}{[2\Delta-\delta]\delta} = K, \qquad (1)$$

woraus sich

$$\Delta = \delta + \frac{K'}{P} - \frac{K'}{P}\sqrt{1+\frac{\delta P}{K'}} \qquad (2)$$

berechnet, wenn wir

$$K' = \frac{K\delta}{4}$$

setzen. Die Dampfdichte eines im Dissociationszustande befindlichen Gases ändert sich also (bei konstanter Temperatur) mit dem Drucke; bei sehr kleinem Drucke konvergirt sie gegen die untere, bei sehr grossem gegen die obere Grenze der Dampfdichte.

**Dissociation des Stickstoffdioxyds.** Die Dampfdichte des Stickstoffdioxyds ist von E. und L. Natanson[1]) gemessen und nach obiger Formel berechnet worden. Wenn auch kleine Abweichungen zwischen der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Dampfdichte nicht fehlen, so sind im Grossen und Ganzen die Versuchsresultate doch als eine gute Bestätigung der Theorie anzusehen, wie z. B. folgende Tabelle zeigt ($\delta = 3{,}18$):

$t = 49{,}7\,^0$

| $P$ | $K'$ | $\Delta$ beob. | $\Delta$ ber. | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 mm | — | — | 1,590 | 1,000 |
| 26,80 „ | 106 | 1,663 | 1,670 | 0,930 |
| 93,75 „ | 112 | 1,788 | 1,783 | 0,789 |
| 182,69 „ | 124 | 1,894 | 1,906 | 0,690 |
| 261,37 „ | 130 | 1,963 | 1,984 | 0,630 |
| 497,75 „ | 121 | 2,144 | 2,148 | 0,493 |

Bei einer Temperatur von 49,7 ⁰ und einem Drucke von 497,75 mm sind also unter 1000 $N_2O_4$-Molekülen 493, d. h. rund die Hälfte dis-

[1]) Wied. Ann. **24.** 454 (1885) und **27.** 606 (1886).

sociirt. Mit zunehmender Temperatur wird bei gleichem Drucke der dissociirte Bruchtheil grösser, eine bei der gasförmigen Dissociation fast ausschliesslich beobachtete Erscheinung; es wächst also der Dissociationskoefficient $K$ mit der Temperatur.

Die in der zweiten Kolumne obiger Tabelle verzeichnete Grösse $K'$ ist aus der oben abgeleiteten Gleichung (1)

$$K' = \frac{K\delta}{4} = \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{2\Delta - \delta}$$

berechnet und sollte nach der Theorie konstant sein; wir sehen, dass sie grossen, aber unregelmässigen Schwankungen unterworfen ist, die sich, zumal wenn $\Delta$ von $\delta$ oder $\frac{\delta}{2}$ nur wenig verschieden ist, schon aus kleinen Beobachtungsfehlern erklären. Berechnen wir aus dem Mittelwerth

$$K' = 119$$

umgekehrt $\Delta$ aus Gleichung (2) vorigen Abschnitts, wie in der vorletzten Kolumne geschehen, so zeigt die innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den gefundenen Werthen der Dampfdichte, dass die Forderungen der Theorie hinreichend erfüllt sind.

Wie schon S. 338 erwähnt, färbt sich Stickstoffdioxyd mit zunehmender Dissociation, indem die $NO_2$-Moleküle rothbraun, die $N_2O_4$-Moleküle fast farblos sind; bei ca. 500° entfärbt sich das Gas wieder und zwar in Folge eines Zerfalls in Stickoxyd und Sauerstoff

$$2\,NO_2 = 2\,NO + O_2;$$

von Richardson[1]) sind nach Dumas' Methode u. A. folgende Dampfdichten gemessen worden:

| Temp. | Druck | $\Delta$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| 130° | 718,5 | 1,600 | — |
| 184 | 754,6 | 1,551 | 0,050 |
| 279 | 737,2 | 1,493 | 0,130 |
| 494 | 742,5 | 1,240 | 0,565 |
| 620 | 760,0 | 1,060 | 1,000 |

Bei 620° ist der Zerfall unter gewöhnlichem Druck bereits vollständig; der Bruchtheil $\alpha$ der zerfallenen Moleküle berechnet sich hier aus der Gleichung

$$\alpha = 2\,\frac{1{,}590 - \Delta}{\Delta}.$$

[1]) Journ. chem. Soc. **51.** 397 (1887).

**Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers.** Von Friedel[1]) ist die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers (einer sogenannten „Molekularverbindung") untersucht worden. Mischt man Salzsäuregas mit dem Dampfe des Methyläthers, so findet eine Kontraktion statt, welche, wie Friedel gezeigt hat, auf die Bildung obiger Verbindung zurückzuführen ist:

$$HCl + (CH_3)_2O = (CH_3)_2O \,.\, HCl.$$

Als je 100 Volumina von beiden Gasen gemischt wurden, betrug bei den Drucken $P$ die Kontraktion $x$ Volumina:

| $P$ | $x$ | $\frac{P}{x}$ | |
|---|---|---|---|
| 552 | 4,6 | 120 | |
| 628 | 4,9 | 128 | $t = 20^0$ |
| 756 | 6,1 | 124 | |

Der Partialdruck der nicht dissociirten Moleküle berechnet sich zu $P \frac{x}{200 - x}$, derjenige der dissociirten zu $P \frac{100 - x}{200 - x}$. Es ergiebt sich demgemäss

$$K = \frac{(100 - x)^2 P}{(200 - x)\, x}$$

oder da $x$ wegen seiner Kleinheit gegen 100 und 200 in erster Annäherung vernachlässigt werden kann, so folgt, dass $P$ und $x$ einander nahe proportional sein müssen, was obige Tabelle bestätigt. Bei einem fast völlig dissociirten Gase ist also der nicht dissociirte Antheil dem äusseren Drucke proportional.

**Einfluss indifferenter Gase.** Die Erfahrung hat in einer grossen Anzahl Fälle gelehrt, dass der Dissociationszustand eines Gases sich nicht ändert, wenn man bei konstant gehaltenem Volum eine andere indifferente (d. h. chemisch nicht einwirkende) Luftart hinzufügt. Auch dieses ist im besten Einklang mit der Gleichung der Dissociationsisotherme, wenn man bedenkt, dass die Gegenwart einer fremden Luftart nach dem Dalton'schen Gesetze die Partialdrucke der reagirenden Bestandtheile nicht beeinflusst. Es ist dies übrigens ein Satz von ausserordentlicher Wichtigkeit, welcher im hohen Maasse die Uebersicht erleichtert, und der später sich auch thermodynamisch sicher wird begründen lassen.

Ganz anders liegt die Sache natürlich, wenn die Vermischung mit dem indifferenten Gase unter Volumzunahme erfolgt, letzteres also gleichsam als Verdünnungsmittel wirkt; dann wächst die Dis-

[1]) Bull. soc. chim. **24.** 241 (1875).

sociation, wie bei jeder Volumzunahme, unabhängig von der Natur der beigemengten Luftart. Untersucht man also ein im Dissociationszustande befindliches Gas nach dem Luftverdrängungsverfahren (S. 246), so steigt die Dissociation um so stärker an, je mehr die verdampfende Substanz durch die als Sperrflüssigkeit dienende Luftart verdünnt wird, und man erhält daher vom Grade der gegenseitigen Diffusion abhängige, d. h. ganz unregelmässige Werthe für die Dampfdichten. Von einem „dissociirenden Einfluss" fremder Gase zu sprechen, wie es z. B. auch noch ganz neuerdings Biltz [1]) thut, ist daher völlig verkehrt und irreführend.

**Einfluss eines Ueberschusses der Dissociationsprodukte.** Wohl aber lässt die Theorie einen Einfluss der Hinzufügung eines der Dissociationsprodukte voraussehen. In der That, bringen wir z. B. in einen Raum, in dem sich ein bei der Dissociation zwei verschiedenartige Moleküle lieferndes Gas mit seinen Dissociationsprodukten ins Gleichgewicht gesetzt hat, also zwischen dem Partialdruck der nicht dissociirten Moleküle $p$ und demjenigen der beiden Dissociationsprodukte, welcher für beide $p'$ betragen möge, die Beziehung besteht

$$p'^2 = Kp,$$

eines der beiden Zersetzungsprodukte im Ueberschuss bis zum Partialdrucke $p_0$ hinzu, so möge die Zunahme, die $p$ erfährt, $\pi$ betragen; dann sinkt der Partialdruck des anderen der beiden Zersetzungsprodukte auf $(p' - \pi)$ und derjenige des ersteren wird $p_0 + p' - \pi$ betragen. Zur Berechnung von $\pi$ ergiebt sich aus dem Gesetze der Massenwirkung die Gleichung

$$(p' - \pi)(p_0 + p' - \pi) = K(p + \pi)$$

und bei Vergleich letzterer mit obenstehender Formel findet man, dass $\pi$ stets einen positiven Werth besitzen muss. Beimengung eines der Zersetzungsprodukte bei konstant erhaltenem Volumen drängt also den Dissociationszustand zurück. Es ist dieses eine ausserordentlich wichtige Erscheinung; wir werden von dieser Regel noch wiederholt Anwendung zu machen haben.

Auch diese Folgerung bestätigt der Versuch. Als Friedel eines der Zersetzungsprodukte des Salzsäuremethyläthers im Ueberschuss hinzufügte, nahm die Menge des letzteren zu. Die Dissociation des Phosphorpentachlorids geht zurück, wenn Phosphortrichlorid im Ueberschuss zugegen ist [2]). Die Bestimmung der Dampfdichte von Salmiak nach dem Luftverdrängungsverfahren liefert höhere Werthe, wenn Ammoniakgas oder Chlorwasserstoff als Sperrflüssigkeit dient [3]). Wir werden später noch mehrfache Bestätigungen dieses Satzes auf indirekten Wegen kennen lernen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **19.** 414 u. 422 (1896).
[2]) Würtz, Compt. rend. **76.** 60 (1873).
[3]) Neuberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **24.** 2543 (1891).

Geschieht die Beimengung des Dissociationsproduktes unter Volumzunahme, wirkt es also gleichzeitig als Verdünnungsmittel, so bewirkt dieser Umstand für sich eine Zunahme der Dissociation; je nach den speziellen Verhältnissen kann dann in summa eine Zu- oder Abnahme erfolgen. Würde man z. B. einem beliebigen Volum gasförmigen Phosphorpentachlorids ein zweites, ebenfalls beliebiges Volum von Chlor (oder Phosphortrichlorid) beimengen, so dass das entstandene Gemisch gerade die Summe beider Volumina ausfüllt, so bliebe der Dissociationszustand, wie leicht abzuleiten, ungeändert, wenn der Druck des beigemengten Chlors ebenso gross ist, wie sein Partialdruck im Pentachlorid.

**Häufigkeit der Dissociationserscheinungen.** Die Dissociationserscheinungen sind viel häufiger, als man anfänglich annahm, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, dass man unter geeigneten Bedingungen der Temperatur und des Druckes nicht nur alle chemischen Verbindungen, sondern auch die mehratomigen Moleküle der Elemente in einen Zustand mehr oder weniger weitgehenden Zerfalls bringen kann. So spaltet sich das zweiatomige Jodmolekül bei hoher Temperatur und geringem Druck in die beiden Atome, und dasselbe wird zweifellos auch bei den anderen zweiatomigen Gasen, wie Sauerstoff, Stickstoff etc., der Fall sein, wenn auch hier bei 1700° und Atmosphärendruck ein derartiger Zerfall noch nicht zu konstatiren war[1]).

Eigenthümlich verhält sich der Schwefel, dessen Dampfdichte unter Atmosphärendruck von Biltz[2]) bei einer Anzahl von Temperaturen (von 468—606°) untersucht worden ist; sie nahm mit der Temperatur stark ab und lieferte erst bei hoher Temperatur auf die Formel $S_2$ stimmende Werthe. Den Rechnungen Riecke's[3]) zufolge lässt sich dies Verhalten dahin erklären, dass bei der Verdampfung des Schwefels zunächst Moleküle der Grösse $S_8$ entstehen, die aber theilweise im Sinne der Gleichung

$$S_8 \rightleftarrows S_6 + S_2$$

sich dissociiren, und dass gleichzeitig die $S_6$-Moleküle im Sinne der Gleichung

$$S_6 \rightleftarrows 3\,S_2$$

weiterhin sich spalten; im allgemeinen besteht der Schwefeldampf also aus drei Molekülgattungen, $S_8$, $S_6$, $S_2$, von denen die letzte auf Kosten der beiden ersteren mit abnehmendem Druck oder zunehmender Temperatur immer mehr anwächst. Die Gleichung der Dissociationsisotherme des Schwefeldampfs ist dann also durch die Formeln

$$K_1 p_1 = p_2 p_3 \text{ und } K_2 p_2 = p_3{}^3$$

gegeben, wenn $p_1$, $p_2$, $p_3$ die Partialdrucke der drei Molekülgattungen

---

[1]) C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschw. 1885.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 920 (1888).

[3]) Ibid. **6.** 430 (1890).

und $K_1$ und $K_2$ die Dissociationskonstanten der beiden Reaktionen bedeuten. Der Schwefel bildet also ein Beispiel für „stufenweise Dissociation".

**Zerfall der Kohlensäure.** Als weiteres Beispiel einer im gasförmigen Zustand verlaufenden Reaktion behandeln wir den Zerfall der Kohlensäure, welcher von hervorragendem praktischen Interesse ist und im Sinne der Gleichung

$$2\,CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2\,CO$$

vor sich geht, also keine Dissociation im engeren Sinne darstellt, weil, um den Zerfall zu ermöglichen, zwei Moleküle der zerfallenden Verbindung zusammentreten müssen. Bezeichnen $p_1$, $p_2$, $p_3$ die Partialdrucke der obigen drei Molekülgattungen, so haben wir als direkte Folgerung des Massenwirkungsgesetzes die Beziehung

$$Kp_1^2 = p_2 p_3^2$$

und wir können, wenn wir bei einer bestimmten Temperatur den Grad des Zerfalls für einen Druck, etwa durch eine Dampfdichtebestimmung, ermittelt haben, ihn aus obiger Formel für alle Druckwerthe berechnen. Von Deville ist nun konstatirt worden, dass unter Atmosphärendruck bei 3000° etwa 40 Prozent der Kohlensäure gespalten sind; mit Hülfe dieser Angabe berechnen wir aus obiger Gleichung, dass bei dieser Temperatur unter 0,001 Atmosphären 94 Prozent und unter 100 Atmosphären 10 Prozent zerfallen sind.

Wie wir im letzten Buch aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Gleichgewichtszustände ersehen werden, steht die Aenderung der Gleichgewichtskonstanten $K$ in inniger Beziehung zur Wärmeentwicklung bei der Reaktion, so dass eine Grösse aus der anderen berechenbar ist. Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von Kohlenoxyd ist nun bei Zimmertemperatur direkt gemessen worden, und man kann aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen der reagirenden Gase jene Grösse für alle anderen Temperaturen berechnen. Somit bietet es keine Schwierigkeiten, den Grad des Zerfalls der Kohlensäure für alle möglichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur zu ermitteln.

Unter 100 Molekülen Kohlensäure sind hiernach zerfallen:

| Temp. | Druck = 0,001 | 0,01 | 0,1 | 1 | 10 | 100 Atm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 0,7 | 0,3 | 0,13 | 0,06 | 0,03 | 0,015 |
| 1500 | 7 | 3,5 | 1,7 | 0,8 | 0,4 | 0.2 |
| 2000 | 40 | 12,5 | 8 | 4 | 3 | 2,5 |
| 2500 | 81 | 60 | 40 | 19 | 9 | 4,0 |
| 3000 | 94 | 80 | 60 | 40 | 21 | 10 |
| 3500 | 96 | 85 | 70 | 53 | 32 | 15 |
| 4000 | 97 | 90 | 80 | 63 | 45 | 25 |

Diese Tabelle ist von Le Chatelier[1]) berechnet worden; es lassen sich aus den Zahlen einige vom praktischen Standpunkte bemerkenswerthe Schlüsse ziehen.

1. Schmelzöfen. Die Temperatur erreicht hier nur 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure beträgt etwa 0,2 Atmosphären; letztere ist somit nur zu etwa 5 Prozent gespalten, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens zwar nicht unmerkbar, aber doch immerhin nur unbedeutend herabgesetzt wird.

2. Leuchtflammen. Die glänzende Zone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs erfolgt, scheint bei den gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von nahe 2000° und eine noch höhere bei den Regenerativbrennern zu besitzen. Der Partialdruck andrerseits sinkt wegen der grossen Menge Wasserstoff in den gewöhnlichen Beleuchtungsstoffen unter 0,1 Atmosphären. Der Grad des Zerfalles kann somit 10 Prozent übersteigen, und die Flammentemperatur sinkt um ebenso viel. Die Leuchtkraft aber, die viel schneller als der Temperatur proportional ansteigt, wird noch viel stärker heruntergedrückt.

3. Explosivstoffe. Ihre Verbrennungstemperatur übersteigt nur selten 2500° und erreicht nie 3000°. Da ferner der Druck der Kohlensäure nach Tausenden von Atmosphären zählt, so ist hier die Dissociation ohne jeden Einfluss.

**Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung.** Die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Massenverhältniss der reagirenden Substanzen ist bei flüssigen Systemen die gleiche wie bei Gasen; nur hat man hier nicht mit dem Partialdrucke, sondern mit der Koncentration der reagirenden Stoffe zu rechnen, worunter wir stets die im Liter enthaltene Anzahl von *g*-Molekülen verstehen wollen. Die Zahl der untersuchten speziellen Fälle ist hier eine viel grössere, was theilweise auf Rechnung des Umstandes zu setzen ist, dass die Untersuchung eines chemischen Gleichgewichtszustandes aus mancherlei Gründen bei einem flüssigen Systeme dem Experimentator geringere Schwierigkeiten bietet, als bei einem gasförmigen, was aber besonders aus der grossen Wichtigkeit sich erklärt, welche gerade die in flüssigen Systemen vor sich gehenden Umsetzungen für den Haushalt der Natur sowohl wie für das Laboratorium besitzen.

Wir beginnen mit der Esterbildung, einer Reaktion, auf die oben (S. 400) schon kurz hingewiesen wurde und deren eingehendes Studium durch Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) in hohem Grade aufklärend für den Begriff des chemischen Gleichgewichtszustandes gewirkt hat. Bringt man eine beliebige organische Säure (z. B. Essigsäure) mit einem beliebigen Alkohol (z. B. Aethylalkohol) zusammen, so bildet sich Wasser und der betreffende Ester, welcher durch Kom-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2**. 782 (1888).
[2]) Ann. chim. phys. **65** u. **66** (1862), **68** (1863).

bination des positiven Bestandtheils des Alkohols und des negativen der Säure entsteht:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} = \underset{\text{Aethylacetat}}{CH_3COO\text{-}C_2H_5} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Diese Reaktion, welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaktion zum Stillstande gelangt. Erhitzt man das flüssige System auf 100° im geschlossenen Glasrohre, so stellt sich der Gleichgewichtszustand bereits nach einigen Stunden her. Die Reaktion geht nie vollständig, d. h. bis zum völligen Aufbrauch einer der reagirenden Bestandtheile, vor sich, sondern von den vier reagirenden Stoffen ist im Gleichgewichtszustande jeder zugegen. Wie weit die Reaktion in jedem Augenblick vor sich gegangen ist, lässt sich leicht durch Titration der noch vorhandenen, bezw. gebildeten Essigsäure ermitteln, weil während Ausführung dieser Operation wegen der Trägheit der Reaktion keine merkliche Verschiebung des augenblicklichen Zustandes zu befürchten ist.

Lässt man äquivalente Mengen auf einander einwirken, bringt man also entweder 1 Mol Essigsäure (60 g) und 1 Mol Alkohol (46 g) oder 1 Mol Aethylacetat (88 g) und 1 Mol Wasser (18 g) zusammen so bildet sich nach hinreichend langer Zeit in beiden Fällen ein homogenes System von der identischen Zusammensetzung

$$\frac{1}{3}\text{ Mol Essigsäure} + \frac{1}{3}\text{ Mol Alkohol} + \frac{2}{3}\text{ Mol Wasser} + \frac{2}{3}\text{ Mol Ester}$$

und dieses Mengenverhältniss blieb konstant, auch als man 17 Jahr wartete. Uebrigens ändert sich dasselbe auch nur äusserst wenig mi der Temperatur, wovon der Grund erst später (Buch IV) mitgetheil werden kann.

Bezeichnet $v$ das Volum obigen Reaktionsgemisches und seie 1 Mol Essigsäure mit $m$ Molen Alkohol und $n$ Molen Wasser (ode Ester, was für die Form der Gleichung unwesentlich ist) zusammen gemischt, so muss im Gleichgewichtszustande, wenn $x$ die umgesetzt Anzahl Mole Alkohol (und natürlich auch Essigsäure) bedeutet, di Beziehung bestehen

$$k\,\frac{(1-x)(m-x)}{v^2} = k'\,\frac{(n+x)x}{v^2};$$

darin entspricht $k$ der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Alkoh und die Säure, und $k'$ derjenigen, mit welcher sich der Ester und da Wasser mit einander verbinden. Der beiden Seiten der Gleichun gemeinsame Nenner kann fortgelassen werden.

In obigem speziellen Falle war $m = 1$, $n = o$ und $x = \frac{2}{3}$; wird also

$$\frac{k}{9} = \frac{4k'}{9}$$

oder die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k}{k'} = 4.$$

Führt man diesen Werth in die allgemeine Gleichung ein und löst nach $x$ auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = \frac{1}{6}\left(4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2 - m + 1) + 8n(m+1) + n^2}\right).$$

Für $n = o$ vereinfacht sich

$$x = \frac{2}{3}\left(m + 1 - \sqrt{m^2 - m + 1}\right).$$

Die Gleichungen bestätigen sich befriedigend an der Erfahrung, wie Guldberg und Waage zuerst, später van't Hoff[1]) eingehender nachwiesen. Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol Säure die nachstehenden $m$ Mole Alkohol einwirken liessen, fanden sie die gebildeten Estermengen $x$:

| $m$ | $x$ beob. | $x$ ber. |
|---|---|---|
| 0,05 | 0,05 | 0,049 |
| 0,18 | 0,171 | 0,171 |
| 0,33 | 0,293 | 0,311 |
| 0,50 | 0,414 | 0,423 |
| [1,00 | 0,667 | 0,667] |
| 2,00 | 0,858 | 0,845 |
| 8,00 | 0,966 | 0,945 |

Ebenso günstige Zahlen liefert die Berechnung auch bei beliebigem Zusatze von Wasser oder Ester. Dass sich die scheinbar so komplizirten Verhältnisse, auf welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Experimentaluntersuchungen stiessen, in so einfache Formeln kleiden lassen, bedeutet einen grossen und unzweifelhaften Erfolg des Gesetzes der Massenwirkung.

Man sieht ferner, dass bei Einwirkung von viel Essigsäure auf wenig Alkohol oder von viel Alkohol auf wenig Säure die Esterbildung fast vollständig wird, und umgekehrt zersetzt sich bei Einwirkung von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig. Je nach dem Mengenverhältniss kann man also die Reaktion im einen oder anderen Sinne beliebig weit fortschreiten lassen.

Ebenso wie auf die Esterbildung aus Alkohol und einer organischen Säure ist das Gesetz der Massenwirkung auch auf die Einwirkung

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **10.** 669 (1877).

von Salzsäure auf Alkohol, wobei sich Chloräthyl und Wasser bilden, anwendbar [1]); zu sehr bemerkenswerthen Resultaten hat neuerdings die Untersuchung des Gleichgewichts bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol geführt [2]).

**Einfluss der Natur der reagirenden Bestandtheile.** Nachdem es, wie soeben gezeigt, gelungen ist, die Einwirkung von Säuren auf Alkohole in Maass und Zahl auszudrücken, erhebt sich die Frage, wie die Reaktionsfähigkeit von der Natur der betreffenden Säure und des betreffenden Alkohols abhängt. Es ist das Verdienst Menschutkin's [3]), dies Problem in weitem Umfange in Angriff genommen zu haben; er bestimmte die Grenze der Esterbildung beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen der verschiedensten Alkohole und Säuren, und stellte gleichzeitig über die Geschwindigkeit, mit welcher der Grenzzustand erreicht wurde, wenigstens orientirende Versuche an. Von den zahlreichen Einzelheiten seiner Ergebnisse sei hier nur angedeutet, dass (im allgemeinen wenigstens) in homologen Reihen die Mengen gebildeten Esters mit dem Molekulargewichte ansteigen, und dass bei Anwendung der gleichen Säure sekundäre Alkohole weniger Ester als primäre, tertiäre weniger als secundäre liefern. Zwischen der Grenze der Esterbildung und der Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wurde, war kein einfacher Zusammenhang erkennbar.

**Dissociation der Ester.** Wie Menschutkin bei seinen Forschungen beobachtete, zerfällt bei Anwendung tertiärer Alkohole der gebildete Ester in Säure und Kohlenwasserstoff. Diese Reaktion wurde späterhin von Konowalow [4]) untersucht, der auf Amylen Säuren einwirken liess; dabei stellte es sich heraus, dass es sich hier um eine Dissociationserscheinung handelt, die nach dem Schema z. B.

$$CH_3COO(C_5H_{11}) = CH_3COOH + C_5H_{10}$$

verläuft. Doch geht die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart genügender Menge freier Säure vor sich; reiner Ester ist für sich sogar bei höherer Temperatur recht beständig, und erst Zusatz von Säure bewirkt die Dissociation, die dann bis zu einer bestimmten Grenze fortschreitet. Die gleiche Grenze erreicht man, wenn man von freiem Amylen und freier Säure ausgeht. Wir stossen hier zum ersten Male auf „katalytische Wirkungen", d. h. auf den Fall, dass Gegenwart gewisser Stoffe den Verlauf einer Reaktion, die auch ohne sie stattfinden könnte, stark beschleunigt. Was die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes anlangt, so habe ich diesen Punkt in Gemeinschaft mit Hohmann [5]) in weiterem Umfange zu prüfen ge-

---

[1]) Cain, Zeitschr. physik. Chem. **12.** 751 (1893).
[2]) Zaitschek, ibid. **24.** 1 (1897).
[3]) Ann. chim. phys. [5] **20.** 229 (1880), **23.** 14 (1881), **30.** 81 (1883).
[4]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 63 (1887), **2.** 6. 380 (1888).
[5]) Zeitschr. physik. Chem. **11.** 352 (1893).

sucht, wobei sich durchaus die erwarteten einfachen Verhältnisse ergaben. Bringt man auf 1 Mol. Säure $a$ Mol. Amylen, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{x V} = K,$$

worin $x$ den gebildeten Ester, $V$ das Volum des Reaktionsgemisches und $K$ den Gleichgewichtskoefficienten bedeutet. Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle wurden in der Weise erhalten, dass Amylen und Trichloressigsäure in zugeschmolzenen Glasröhren hinreichend lange Zeit (einige Stunden bis Tage) auf 100° erhalten wurden; die gebildete Estermenge wurde an der Abnahme des Säuretiters erkannt.

| $a$ | $V$ | $x$ gef. | $K$ | $x$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 2,15 | 361 | 0,762 | 0,00120 | 0,762 |
| 4,12 | 595 | 0,814 | 0,00127 | 0,821 |
| 4,48 | 638 | 0,820 | 0,00126 | 0,826 |
| 6,63 | 894 | 0,838 | 0,00125 | 0,844 |
| 6,80 | 915 | 0,839 | 0,00125 | 0,845 |
| 7,13 | 954 | 0,855 | 0,00112 | 0,846 |
| 7,67 | 1018 | 0,855 | 0,00113 | 0,848 |
| 9,12 | 1190 | 0,857 | 0,00111 | 0,852 |
| 9,51 | 1237 | 0,863 | 0,00111 | 0,853 |
| 14,15 | 1787 | 0,873 | 0,00107 | 0,861 |

Setzt man $K = 0{,}001205$ und berechnet mit Hülfe dieses Mittelwerthes $x$ aus der obenstehenden Gleichung, deren Auflösung

$$x = \frac{1}{2}\left(1 + a + KV - \sqrt{(1 + a + KV)^2 - 4a}\right)$$

liefert, so ergeben sich die in der letzten Kolumne verzeichneten Zahlen, die mit der Beobachtung ausgezeichnet übereinstimmen.

Wie man sieht, bildet sich nur unwesentlich mehr Ester, ob man 4 oder 14 Mole Amylen zu 1 Mol Säure hinzugefügt. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man meinen, dass man durch hinreichenden Ueberschuss von Amylen die Esterbildung beliebig weit treiben kann, ebenso wie man durch Ueberschuss von Alkohol eine Säure vollständig esterifiziren kann (S. 419). Dies ist aber nicht der Fall; die Esterbildung aus Amylen und Säure ist insofern verschieden von der aus Alkohol und Säure, als im ersten Falle nur eine Molekülgattung, nämlich der Ester, im letzteren zwei, nämlich Ester und Wasser, sich bilden. In der Gleichgewichtsformel für die erste Reaktion fällt demgemäss das Volumen des Reaktionsgemisches nicht heraus, wie im zweiten Falle, woraus das verschiedene Verhalten folgt. Theoretisch könnte man sogar unendliche Mengen von Amylen zu einer bestimmten Menge Trichloressigsäure hinzufügen, ohne dass sich mehr als 88 Prozent der Säure esterifizirten; in Wirklichkeit freilich wird die Säure in Folge

von schwer zu beseitigenden Verunreinigungen des Amylens bald aufgebraucht.

**Acetamidbildung.** Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung setzt voraus, dass keine störenden Nebenreaktionen gleichzeitig sich abspielen. So lässt sich der Gleichgewichtszustand zwischen Ammoniak, Aethylacetat, Acetamid und Aethylalkohol, welche Substanzen im Sinne der Gleichung

$$NH_3 + C_2H_3O_2C_2H_5 = NH_2CH_3CO + C_2H_5OH$$

auf einander einwirken, nicht (oder nur annähernd) durch die gleichen Formeln wiedergeben, wie bei der Esterbildung aus Alkohol und Säure, obwohl die Form der Reaktionsgleichung in beiden Fällen die gleiche ist. Es rührt dies aber, wie Bonz[1]) fand, daher, dass die Stoffe noch in anderer Weise auf einander reagiren, insbesondere dass die linksstehenden Substanzen essigsaures Aethylamin bilden, welches sich leicht in Aethylacetamid und Wasser spaltet, wodurch natürlich die Einfachheit der Verhältnisse verloren geht. Der Fortschritt obiger Reaktion lässt sich durch Titration auf Ammoniak bequem verfolgen; bei gewöhnlicher Temperatur geht sie fast vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich, bei 210° bleiben bei molekularem Verhältniss 17,5 Prozent des Esters und Ammoniaks in Freiheit $\left[\text{somit } \frac{k'}{k} = 0{,}045\right]$ und bei 250° verschiebt sich der Gleichgewichtszustand noch mehr im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links $\left[\frac{k'}{k} = 0{,}18\right]$.

Wenn man übrigens die Natur der Nebenreaktion erkannt hat, so kann man natürlich auf sie in entsprechender Weise das Massenwirkungsgesetz anwenden, wodurch man einen zweiten Gleichgewichtskoefficienten erhält. Wir werden später dafür Beispiele kennen lernen.

**Gleichgewicht in Lösungen.** Wenn von den zu einem homogenen flüssigen Gemische vereinigten Stoffen einer in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so haben wir eine Lösung vor uns; die ganz ausserordentliche Wichtigkeit, welche besonders die in wässeriger Lösung verlaufenden Reaktionen sowohl in der Natur, speziell im pflanzlichen und thierischen Organismus, wie bei den analytischen Operationen des Chemikers spielen, rechtfertigt eine besondere und eingehende Besprechung des Gleichgewichtszustandes, welcher sich zwischen reaktionsfähigen und in Lösung befindlichen Stoffen herstellt.

Wir wollen zunächst solche Fälle betrachten, bei denen das Lösungsmittel sich indifferent verhält, bei denen also unter den reagirenden Molekülgattungen nicht diejenigen sich befinden, welche in grossem Ueberschuss vorhanden sind, d. h. das Lösungsmittel bilden. Es wird sich übrigens später zeigen, dass eine eventuelle Betheiligung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2.** 865 (1888).

des Lösungsmittels an der Reaktion für die Form der Gleichgewichtsbedingungen unwesentlich ist.

Es bot anfänglich grosse Schwierigkeiten, einen Einblick in den Gleichgewichtszustand zu erhalten, wie er sich in Lösungen herstellt. Die Methode, welche man bei der Untersuchung über die Einwirkung von Jod auf Wasserstoff, von Essigsäure auf Alkohol etc., anwenden konnte und die auf der direkten analytischen Bestimmung einer der an der Reaktion sich betheiligenden Molekülgattungen beruhte, versagt hier gewöhnlich, weil der Gleichgewichtszustand nach Entfernung einer der reagirenden Molekülgattungen sich zu schnell verschiebt. Wollte man etwa bei der in wässeriger Lösung sich abspielenden Reaktion

$$K_2CO_3 + 2CH_3COOH = 2(CH_3COOK) + CO_2 + H_2O$$

den Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen den reagirenden Stoffen herstellt, in der Weise ermitteln, dass man die freigewordene Kohlensäure durch einen Luftstrom zu entfernen und so analytisch zu bestimmen suchte, so würde man durchaus falsche Resultate erhalten, weil während dieser Manipulation sich sofort der Gleichgewichtszustand im Sinne der Gleichung von links nach rechts verschieben würde.

Man war also fast ausschliesslich auf physikalische Bestimmungsmethoden angewiesen, die man ähnlich, wie die Dampfdichtebestimmung bei gasförmigen Systemen, vornehmen kann, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ändern; allein in den Besitz einer Methode von so allgemeiner Anwendbarkeit für Lösungen, wie eben die Dampfdichtebestimmung bei Gasgemischen, ist man erst seit Kurzem gelangt. Man musste sich früher damit behelfen, im gegebenen Falle aus gewissen physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie optischem Drehungsvermögen, Wärmeentwicklung bei ihrer Herstellung, spezifischem Gewicht, Lichtbrechung, Lichtabsorption und Farbe u. dgl., auf die Zusammensetzung des Systems zu schliessen, nachdem man durch Vorversuche über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Zusammensetzung des Systems, so gut als es eben ging, sich orientirt hatte.

**Vertheilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden.** Als ein Beispiel einer derartigen, mit grossem experimentellen Geschick und bedeutender theoretischer Ausbeute durchgeführten Untersuchung wollen wir die Resultate einer von J. H. Jellet[1]) über die Vertheilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden in alkoholischer Lösung mitgetheilten Arbeit besprechen. Wie es scheint, ist der Autor gelegentlich dieser Untersuchung, wenn auch zeitlich später als Guldberg und Waage, so doch selbständig zu einer richtigen Formulirung und Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung gelangt.

Die Frage, welche der Autor zu lösen suchte, war folgende. Die Alkaloide, wie Chinin und Codeïn, addiren in alkoholischer Lösung

---

[1]) Transactions of the Irish Acad. **25.** 371 (1875).

ein Molekül Salzsäure. Wie vertheilt sich diese nun aber, wenn in der Lösung beide Alkaloide zugegen sind, die vorhandene Salzsäure aber nicht ausreicht, um die Gesammtmenge von Alkaloid zu sättigen? Die physikalische Eigenschaft, welche zur Aufklärung über den Molekularzustand der reagirenden Stoffe im Gleichgewichte herangezogen wurde, war das optische Drehungsvermögen der Lösungen dieser Substanzen. Dasselbe beträgt für in Alkohol gelöstes Chinin 2,97, für Codeïn 2,63; durch Addition der äquimolekularen Menge Salzsäure steigt es auf das 1,344- bezw. auf das 1,909fache. Da diese Stoffe ausserdem in gemeinschaftlicher Lösung ihr Drehungsvermögen gegenseitig nicht beeinflussen, ausser wenn sie gleichzeitig chemisch auf einander wirken, so kann man aus dem Drehungsvermögen der Lösung offenbar einen Schluss auf die gegenseitige Einwirkung der gelösten Stoffe ziehen. Mögen in einem bestimmten Volum $v$ der Lösung zu $a_1$ Molekülen Chinin (Ch) und $a_2$ Molekülen Codeïn (Cod) $n$ Moleküle HCl gefügt werden. Wenn sich dann $x$ Moleküle salzsaures Chinin (ChHCl) und demgemäss $n - x$ Moleküle salzsaures Codeïn (CodHCl) bilden, so wird die beobachtete Drehung $\alpha$ der Polarisationsebene des Lichtes

$$\alpha = (a_1 - x) D_{Ch} + (a_2 - [n - x]) D_{Cod} + x D_{ChHCl} + (n - x) D_{CodHCl}$$

betragen. Die Grössen $D$ bedeuten in dieser Formel die molekularen Drehungsvermögen der als Index beigesetzten Verbindung. Mittels obiger Gleichung lässt sich $x$ in lauter der Messung direkt zugänglichen Grössen ausdrücken.

Die Beobachtungen ergaben:

| $a_1$ | $a_2$ | $n$ | $x$ | $\frac{(a_2 - [n - x])x}{(a_1 - x)(n - x)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 104 | 70,7 | 42,7 | 1,91 |
| 100 | 104 | 91,9 | 55 | 2,08 |
| 100 | 104 | 112,4 | 66 | 2,10 |
| 100 | 104 | 130,3 | 73 | 2,02 |
| | | | Mittel | 2,03 |

Der Reaktionsgleichung

$$Ch + CodHCl \rightleftarrows ChHCl + Cod$$

entspricht die Gleichgewichtsformel

$$K = \frac{(a_2 - [n - x])x}{(a_1 - x)(n - x)},$$

da ja die aktiven Massen der vier in der Reaktionsformel vorkommenden Molekülgattungen $\frac{a_1 - x}{v}$, $\frac{n - x}{v}$, $\frac{x}{v}$, $\frac{a_2 - (n - x)}{v}$ betragen.

Das Volum $v$ der Lösung fällt heraus, d. h. der Gleichgewichtszustand ändert sich nicht, wenn man durch Hinzufügen des Lösungsmittels (Alkohol) das Volumen vergrössert. Thatsächlich ergab sich bei allen obigen Gemischen der beobachtete Drehungswinkel der Koncentration proportional, was nur der Fall sein kann, wenn bei der Verdünnung der Gleichgewichtszustand ungeändert bleibt.

Der Gleichgewichtskoefficient $K$ ist in der letzten Kolumne berechnet und ergiebt sich, so gut als es die nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehler gestatten, konstant. In gleicher Weise wurde die Vertheilung von Salzsäure zwischen Codeïn und Brucin (Drehungsvermögen = 1,66, welches durch Neutralisation mittels HCl auf das 1,291fache stieg) und zwischen Brucin und Chinin untersucht. Es ergaben sich so für die verschiedenen Reaktionen folgende Gleichgewichtskonstanten:

| Reaktion | $K$ |
|---|---|
| Ch. + CodHCl = ChHCl + Cod. . . . | 2,03 |
| Cod. + BrHCl = CodHCl + Br. . . . | 1,58 |
| Br. + ChHCl = BrHCl + Ch. . . . | 0,32. |

Aus der Theorie können wir noch eine eigenthümliche Relation ableiten, welche zwischen den drei Gleichgewichtskonstanten bestehen muss, und gleichzeitig zu einem tieferen Einblick in den Mechanismus obiger und verwandter Reaktionen führt. Die Salzsäure wird von den Alkaloiden zwar sehr nahe, aber nicht absolut vollständig gebunden werden, vielmehr wird eine wenn auch nur geringfügige Menge in Freiheit bleiben; dies besagt nichts anderes, als dass die salzsauren Alkaloide wenigstens spurenweise in freies Alkaloid und Salzsäure dissociirt sind. Bedeute nun $K_1$ die Dissociationskonstante des salzsauren Chinins und $K_2$ diejenige des salzsauren Codeïns, und sei die (sehr kleine) Menge Salzsäure $\varepsilon$ in Freiheit geblieben, so muss nach den für die Gase ermittelten Dissociationsgesetzen, welche nach dem Gesetze der Massenwirkung natürlich auch für in Lösung befindliche Stoffe Gültigkeit besitzen (s. w. u.)

$$x V K_1 = \varepsilon (a_1 - x)$$

und

$$(n - x) V K_2 = \varepsilon (a_2 - [n - x])$$

sein. Durch Division erhalten wir

$$\frac{(a_2 - [n - x]) x}{(a_1 - x)(n - x)} = K = \frac{K_2}{K_1},$$

d. h. die Gleichgewichtskonstante ist gleich dem Verhältniss der Dissociationskonstanten der beiden Verbindungen, zwischen denen die Salzsäure sich vertheilt. Es ist also das salzsaure Chinin unter gleichen Bedingungen 2,03mal so stark dissociirt wie das salzsaure Codeïn. Dieselbe Beziehung gilt nun auch für die beiden anderen Reaktionen; bezeichnen wir die Dissociationskonstante des salzsauren Brucins mit $K_3$, so ergiebt sich das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zu

$$\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{K_1}{K_3} = 1.$$

Thatsächlich finden wir

$$2{,}03 \times 1{,}58 \times 0{,}32 = 1{,}026.$$

Zu diesem Resultate gelangte bereits Jellet auf einem etwas verschiedenen Wege.

In derselben Weise, wie oben beschrieben, kann man offenbar in allen Fällen, in denen die Salze der optisch aktiven Base ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als diese selber, das chemische Gleichgewicht auch dann untersuchen, wenn

die hinzugesetzte zweite Base optisch inaktiv ist. Es ist dies eine gute Methode, um die Stärken beliebiger Basen mit einander zu vergleichen, wie **Skraup** (Monatshefte für Chemie **15.** 775, 1895) gezeigt hat.

**Dissociation in Lösungen.** Zur Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, wenn es sich um eine Reaktion handelt, die mit einer Veränderung der Molekülzahl verknüpft ist, wie z. B. um eine Dissociation, kann man sich ganz allgemein einer Methode bedienen, die dasselbe leistet, wie die Bestimmung der Dampfdichte eines gasförmigen Systems. Die Gefrierpunkts-, Dampfdruck- und Löslichkeitserniedrigungen, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz gelöster Substanzen erfährt, sind ja direkt der Molekülzahl der gelösten Substanz proportional, wie die neuere Theorie der Lösungen ergeben hat, und man kann also durch Bestimmung einer dieser Grössen ganz allgemein sich über den Gleichgewichtszustand bei Reaktionen unterrichten, deren Fortgang mit einer Veränderung der Molekülzahl verbunden ist. Diese Methode hat nun in der That uns bereits ziemlich ausgedehnte Kenntnisse über die Dissociationserscheinungen in Lösungen verschafft; leider reicht sie nicht in allen Fällen im Punkte der Genauigkeit aus, weil bei sehr kleinen Koncentrationen die Messungen unsicher sind und bei grösseren in Folge Ungenauigkeit der Gasgesetze die Rechnung nur eine annähernde ist.

Auf einem indirekten Wege, nämlich durch die Untersuchung der Vertheilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol oder Chloroform konnte ich [1]) jedoch nachweisen, dass die Gleichung der Dissociationsisotherme für den Zerfall der Doppelmoleküle in einfache in weitem Umfange gültig ist; bezeichnet $c$ die Koncentration der Doppelmoleküle der Säure, $c_1$ diejenige der normalen, so folgt

$$Kc = c_1^2 \text{ oder } KV(1 - \alpha) = 4\alpha^2,$$

wenn $\alpha$ den Dissociationsgrad und $V$ das Volum der Lösung bedeutet, das 2 Mole der Säure gelöst enthält.

Die obige Formel, von der späterhin häufige Anwendung zu machen sein wird, vereinfacht sich erheblich, wenn die betreffende Substanz entweder **sehr weitgehend** oder nur **sehr wenig** dissociirt ist. Im ersten Falle ist $\alpha$ nahe konstant gleich 1 und es wird

$$V(1 - \alpha) = \text{konst.},$$

d. h. die Koncentration der nicht dissociirten Molekül $\left(= \frac{1 - \alpha}{V}\right)$ ist bei weitgehender Dissociation dem Quadra der Gesammtkoncentration $\left(= \frac{1}{V^2}\right)$ proportional.

Im zweiten Falle ist $\alpha$ klein gegen 1 und somit wird

$$\frac{\alpha^2}{V} = \text{konst.},$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891).

d. h. die Koncentration der dissociirten Moleküle $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$ ist bei geringfügiger Dissociation der Quadratwurzel aus der Gesammtkoncentration $\left(=\frac{1}{\sqrt{V}}\right)$ proportional.

Diese einfachen Sätze erleichtern häufig die Uebersicht in hohem Grade.

**Esterbildung in Benzol.** Die S. 421 besprochene Reaktion der Esterbildung aus Amylen und Säure wurde auch messend verfolgt, als die reagirenden Stoffe in Benzol gelöst waren. Bei nicht zu kleinen Koncentrationen ist unter diesen Bedingungen die Säure bimolekular, d. h. die Reaktion geht hier nach dem Schema

$$S_2 + 2A = 2E$$

vor sich, wenn $S_2$ das Doppelmolekül der Säure, $A$ und $E$ Amylen und Ester bedeuten. Demgemäss verlangt das Massenwirkungsgesetz hier nicht wie früher

$$\frac{(1-x)(a-x)}{xV} = K,$$

sondern es muss den Ausdruck

$$\frac{(1-x)(a-x)^2}{x^2 V}$$

oder

$$\frac{a-x}{x}\sqrt{\frac{1-x}{V}} = K'$$

konstant sein. Die nachfolgende Tabelle enthält einige mit Trichloressigsäure bei 100° erhaltene Versuchsresultate, wobei $V$ dasjenige Volum des Reaktionsgemisches in Litern bedeutet, das 2 Aequivalente Säure enthält.

| $a$ | $V$ | $x$ | $K$ | $K'$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,481 | 3,00 | 0,181 | 0,453 | 0,87 |
| 0,963 | 4,00 | 0,298 | 0,392 | 0,94 |
| 0,481 | 7,77 | 0,135 | 0,282 | 0,85 |
| 0,963 | 13,54 | 0,197 | 0,230 | 0,94 |

Thatsächlich ist im Sinne der Theorie nur $K'$ (bis auf Versuchsfehler) konstant. Es sei noch bemerkt, dass wenn man auf die Reaktion

$$S + A = E$$

das Massenwirkungsgesetz anwenden will, dann die aktive Masse der Säure offenbar $\alpha\frac{1-x}{V}$ beträgt, wenn wir mit $\alpha$ den Dissociations-

grad der bimolekularen Säure bezeichnen; es müsste also

$$\alpha \frac{(1-x)(a-x)}{x\,V}$$

konstant sein; nun ist aber nach der Gleichung der Dissociationsisotherme (S. 426)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\;\frac{1-x}{V}$$

konstant oder, da bei geringer Dissociation $\alpha$ klein gegen 1 ist, so ist $\alpha$ dem Ausdruck $\sqrt{\frac{1-x}{V}}$, d. h. der Quadratwurzel aus der Säurekoncentration umgekehrt proportional und so finden wir auch auf diesem Wege, dass der oben mit $K'$ bezeichnete Ausdruck konstant sein muss. Die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes sind also durchaus eindeutige, wie man auch den Vorgang der Reaktion auffasst.

**Nachweis chemischer Einwirkung aus dem osmotischen Druck von Lösungen.** Genau wie wir nach dem Obigen durch Messung des osmotischen Druckes (oder der damit proportionalen Grössen, wie Gefrierpunktserniedrigung etc.) die Frage entscheiden können, ob eine Substanz in Lösung dissociirt ist oder nicht, so können wir umgekehrt auch auf gleichem Wege konstatiren, ob bei der Auflösung zweier oder mehrerer verschiedener Stoffe eine chemische Reaktion stattgefunden hat, die zu einer Aenderung der gelösten Molekülzahl geführt hat. Wenn im Gemisch jede der zugesetzten Substanzen den Gefrierpunkt so erniedrigt, als ob die anderen nicht zugegen wären, so hat keine derartige Reaktion stattgefunden, wohl aber im entgegengesetzten Falle.

Als Beispiel einer Anwendung dieser Methode sei erwähnt, dass nach den Messungen von H. C. Jones [1]) Wasser und Alkohol den Gefrierpunkt von Essigsäure im Gemisch so stark erniedrigen, als ob sie einzeln zugegen wären oder dass mit anderen Worten die gemessene Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der Erniedrigungen ist, die Wasser und Alkohol allein hervorbringen. Eine Bildung von Alkoholhydraten findet also unter diesen Bedingungen nicht statt. Wohl aber beeinflussen Wasser und Schwefelsäure ihre Gefrierpunktserniedrigungen in dem Sinne, dass sie im Gemisch kleiner ausfallen als wenn beide Stoffe allein in Lösung sind. Die hier gewonnenen Ergebnisse waren so zu deuten, dass bei erheblichem Ueberschuss an Wasser das Hydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$, andernfalls aber $H_2SO_4 . H_2O$ sich bildet, dass aber in verdünnten Lösungen auch dies letztere Hydrat theilweise in Wasser und Schwefelsäure durch die dissociirende Kraft (s. w. u.) des Lösungsmittels (Essigsäure) gespalten wird.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 419 (1894).

**Einfluss des Lösungsmittels.** Viele Versuche führten zu der im höchsten Maasse zu beachtenden Erfahrung, dass auf den Molekularzustand gelöster Stoffe die Natur des Lösungsmittels vom allergrössten Einflusse ist (S. 261). So besitzen die organischen Säuren, welche in Benzollösung bei nicht allzu geringen Koncentrationen Doppelmoleküle bilden, in Aether, Aethylacetat, Eisessig und dergl. normale Molekulargrösse; in wässeriger Lösung wiederum sind sie mehr oder weniger stark elektrolytisch dissociirt, und ähnlich in anderen Fällen. Es hat sich nun, soweit man aus dem bisherigen, zur Entscheidung dieser Frage allerdings bei weitem noch nicht ausreichenden Materiale schliessen kann, im Grossen und Ganzen ergeben, dass man die verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer „dissociirenden Kraft“ (Beckmann) in eine Reihe ordnen kann. Obenan steht das Wasser, welches die Fähigkeit besitzt, viele gelöste Substanzen in ihre Ionen zu zerspalten, andere wenigstens bis zu der normalen Molekulargrösse aufzulösen. Die erstere Eigenschaft besitzen Lösungsmittel, wie die Alkohole, Phenole, Ester und Aether sowie das Aceton jedenfalls nur in geringem Maasse (S. 365); hingegen kommt den in ihnen gelösten Stoffen bei nicht zu hohen Koncentrationen das normale Molekulargewicht zu. In Anethol, Azobenzol, Paratoluidin, welche den Uebergang von der vorstehenden zu der folgenden Gruppe bilden, und noch mehr in den Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphtalin, Diphenylmethan, Diphenyl), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aethylenbromid und dergl. besitzen viele gelöste Substanzen, wie die organischen Säuren, Oxime, Phenole, eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Molekülkomplexe, besonders von Doppelmolekülen. Dementsprechend bildet Säure mit Amylen in Benzol unter sonst vergleichbaren Umständen viel mehr Ester als in Aether, woselbst diese Stoffe nicht merkbar reagiren. Beckmann macht darauf aufmerksam, dass ausser Aceton die nach dem Typus des Wassers zusammengesetzten Lösungsmittel es sind, welche durch grosse dissociirende Kraft sich auszeichnen [1]); offenbar können wir ausserdem auch den Satz den bisherigen Beobachtungen entnehmen, dass nicht nur für die Spaltung in Ionen (S. 365), sondern auch für die Spaltung komplexer Moleküle in einfachere eine hohe Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels günstig ist. Dem entspricht auch die Thatsache, dass Stoffe in Lösung stärker dissociirt sind, als wenn sie im Vakuum (oder einer indifferenten Luftart) unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und der räumlichen Koncentration vergast werden. So hat Essigsäure in Wasser normale Molekulargrösse unter Bedingungen, unter welchen sie als Gas fast ausschliesslich aus Doppelmolekülen besteht. Lösungsmittel besitzen also eine grössere dissociirende Kraft als das Vakuum, und hieraus ergiebt sich das praktische Resultat, dass die nach den Raoult'schen Methoden ausgeführten Messungen häufig sicherer

[1]) Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 437 (1890).

zur Kenntniss des normalen Molekulargewichts (wenn man unter diesem das kleinste versteht, welches der betreffende Stoff ohne völlige Auflösung des Molekülverbandes annehmen kann) führen als eine Gasdichtebestimmung.

Die Fähigkeit zahlreicher, besonders hydroxylhaltiger Substanzen, in Lösungsmitteln von geringer dissociirender Kraft, wie Benzol oder Naphtalin, Doppelmoleküle zu bilden, wurde eingehend von Auwers und seinen Schülern untersucht (Zeitschr. physik. Chem. **12.** 689, 1893; **15.** 33, 1894; **18.** 595, 1895; **21.** 337, 1896); gesetzmässige Einflüsse der Konstitution zeigten sich besonders bei den Phenolen und den Säureaniliden. Bei beiden Körpergruppen wird die Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen durch orthoständige Substitution abgeschwächt oder aufgehoben; besonders stark wirken in dieser Richtung die Aldehydgruppe CHO, weniger die Gruppen $CO_2R$ (Karboxalkyl) und CN, noch schwächer $NO_2$ und die Halogene, am wenigsten die Alkyle. Substitution in der Meta- oder Parastellung ist von viel geringerem Einfluss; bei den Phenolen kann durch die Substitution in diesen Fällen die Anomalie des Gefrierpunktes gesteigert werden.

**Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaktion.** Wir haben bisher immer eine Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ausgeschlossen und wollen jetzt untersuchen, wie einer solchen Rechnung zu tragen ist. Der einfachste Fall ist derjenige, wo nur eine Molekülgattung $A$ in Lösung sich befindet, die auf die Moleküle des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, reagirt, d. h. sich hydratisirt; dann handelt es sich um die Reaktion

$$A(H_2O)_n = A + nH_2O,$$

welche also die Form einer Dissociationsgleichung besitzt. Es sei $c$ die Koncentration der hydratisirten, $c_1$ diejenige der nicht hydratisirten Moleküle des Stoffes A und $c_2$ sei die des Wassers, so gelangen wir zu der Gleichung

$$Kc = c_1 c_2^n.$$

Nun ist aber zu beachten, dass $c_2$ sehr gross im Vergleich zu $c$ und $c_1$ ist, und es wird daher, besonders wenn die Lösung genügend verdünnt ist, die aktive Masse des Lösungsmittels sich nur unbedeutend ändern, wenn der Gleichgewichtszustand sich in dem einen oder dem anderen Sinne verschiebt, d. h. die aktive Masse des Lösungsmittels ist nahe konstant; dann ergiebt sich aber Proportionalität zwischen $c$ und $c_1$ und in einer verdünnten Lösung ist somit der hydratisirte Bruchtheil von der Koncentration unabhängig, eine bisher nicht genügend [1]) beachtete Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetze. Da wir nun aber zur Zeit durchaus kein Mittel besitzen, um die Frage zu beantworten, ob eine in Lösung befindliche Molekülgattung Wassermoleküle addirt oder nicht, und darüber auch die Raoult-van't Hoff'schen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durchaus keinen Aufschluss geben, so entzog sich bisher ein Gleichgewichtszustand der obigen oder einer analogen Art der experimentellen

---

[1]) So findet man häufig in der Litteratur die Anschauung ausgesprochen, dass Hydrate mit zunehmender Verdünnung zerfallen.

Verfolgung; doch spricht die S. 421 gemachte Erfahrung, dass bei Ueberschuss an Amylen der esterifizirte Bruchtheil der Säure fast unabhängig von der Amylenmenge ist, zu Gunsten obigen Satzes.

Eine strengere Rechnung auf Grund thermodynamischer Prinzipien (vergl. Kap. III des letzten Buches) zeigt übrigens, dass die aktive Masse eines Lösungsmittels bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional ist; bei nur einigermassen verdünnten Lösungen kann dieser im Einklang mit obigen Betrachtungen thatsächlich als konstant angesehen werden, weil er von dem des reinen Lösungsmittels nur sehr wenig verschieden ist.

**Gleichgewicht in starren Systemen.** Die van't Hoff'sche Betrachtungsweise der „festen Lösungen" (S. 167) und insbesondere die, wie es scheint, unzweifelhaft, wenn auch nur in sehr beschränktem Maasse vorhandene Diffusionsfähigkeit fester Stoffe in einander legt bereits die Vermuthung nahe, dass es auch in homogenen starren Gemischen zu gegenseitiger chemischer Einwirkung und schliesslich zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes kommen kann. Allein es ist wahrscheinlich, dass meistens im festen Aggregatzustande die chemischen Prozesse mit zu grosser Langsamkeit verlaufen, als dass wir ihren Fortschritt verfolgen könnten; ein experimentelles Studium würde dann natürlich zu einer Unmöglichkeit.

An Beispielen sehr allmählich verlaufender molekularer Umwandlungen fester Stoffe fehlt es nun in der That nicht; es gehören hierzu die sogenannten elastischen und thermischen „Nachwirkungen", die wohl zweifellos in einer mehr oder weniger weitgehenden Umänderung der Molekularstruktur ihre Erklärung finden; ferner das Brüchigwerden einzelner Metalle mit der Zeit, z. B. des Zinnes in der Kälte oder bei heftigen Erschütterungen, die allmähliche Aenderung der Krystallform, der Uebergang aus dem sogenannten amorphen in den krystallisirten Zustand, wie wir ihn in der „Entglasung" kennen u. s. w. Es ist ferner Spring[1]) in einem Falle gelungen, die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes bei der Reaktion zwischen festem Baryumkarbonat und Natriumsulfat wahrscheinlich zu machen, indem die Umsetzung zu Baryumsulfat und Natriumkarbonat aufhörte, nachdem sie zu ca. 80 Prozent sich vollzogen hatte; ebenso hört umgekehrt die gegenseitige Einwirkung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat auf, wenn 20 Prozent des äquimolekularen Gemisches umgesetzt sind. Die Reaktion geht bereits bei energischem Schütteln der fein pulverisirten Stoffe vor sich und wird durch Anwendung starken Druckes (bis zu 6000 Atmosphären) sehr beschleunigt; ihr Fortschritt lässt sich durch Auslaugen mit Wasser und Wägung des unlöslichen Bestandtheiles ermitteln.

---

[1]) Bull. soc. chim. **46.** 299 (1886).

zur Kenntniss des normalen Molekulargewichts (wer
unter diesem das kleinste versteht, welches der betreffende S
völlige Auflösung des Molekülverbandes annehmen kann) f
eine Gasdichtebestimmung.

Die Fähigkeit zahlreicher, besonders hydroxylhaltiger Substa
mitteln von geringer dissociirender Kraft, wie Benzol oder N
moleküle zu bilden, wurde eingehend von Auwers und sein
sucht (Zeitschr. physik. Chem. 12. 689, 1893; 15. 33, 1894; 18.
1896); gesetzmässige Einflüsse der Konstitution zeigten sic
Phenolen und den Säureaniliden. Bei beiden Körpergrup
zur Bildung von Doppelmolekülen durch orthoständige Su
oder aufgehoben; besonders stark wirken in dieser Rich
CHO, weniger die Gruppen $CO_2R$ (Karboxalkyl) und CN
die Halogene, am wenigsten die Alkyle. Substitution
stellung ist von viel geringerem Einfluss; bei den Ph
stitution in diesen Fällen die Anomalie des Gefrierp

**Betheiligung des Lösungsmittels an**
bisher immer eine Betheiligung des Lös
ausgeschlossen und wollen jetzt untersuc
nung zu tragen ist. Der einfachste F
Molekülgattung A in Lösung sich befi
Lösungsmittels, z. B. des Wassers, rea
handelt es sich um die Reaktion

$A(H_2O)_n =$

welche also die Form einer Diss
die Koncentration der hydratisirt
Moleküle des Stoffes A und $c_2$
zu der Gleichung

Nun ist aber zu beachten,
$c_1$ ist, und es wird daher,
dünnt ist, die aktive Mas
ändern, wenn der Gleich
anderen Sinne verschiebt
mittels ist nahe kon
zwischen $c$ und $c_1$ und
hydratisirte Brucht
eine bisher nicht ge
wirkungsgesetze. Da
sitzen, um die Frag
Molekülgattung Wa
lie Raoult-van't
nung durchaus kei
ewichtszustand d

[1] So findet
s Hydrate mit

e
a da
ie die Z
ets in Folg
sste, also das
t haben würde.
ch Aneinander-
r Komplexe, wie
- und Dampfgemisch.
ationsprodukte u. s. w.,
jener Komplexe werden
en. Diese Einzelsysteme
r fest sein. Die Zahl der
nden Flüssigkeiten, welche
ndes in Folge der Reaktion
gen. ist keiner Beschränkung
nherein, dass wegen der voll-
ein einziger gasförmiger

physikalisch wie chemisch homogenen
System bilden und sowohl ein
chemische Verbindung sein können.
W. Gibbs die „Phasen" des
B. den Gleichgewichtszustand zwischen
Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und
haben wir in diesem Systeme drei Phasen
zwei fest ($CaCO_3$ und CaO) und eine gas-

**Satz über den Einfluss des Massenverhältnisses.**
Erfahrung hat zu folgendem, ganz all-
geführt: Der Gleichgewichtszustand eines in-
Systems ist davon unabhängig, mit welcher
jede einzelne Phase im Systeme vertreten ist.
z. B. nachdem der Gleichgewichtszustand sich her-
in dem oben erwähnten Systeme Calciumkarbonat ⇌ Cal-
Kohlensäure eine Verringerung oder Vermehrung der Ge-
mit welcher jede einzelne der obigen Substanzen
sorgen, dass die äusseren Bedingungen
Druck sich nicht ändern, so bleibt der Gleichgewichts-
d. h. es ist hiermit weder in dem einen Sinne der
noch in dem entgegengesetzten ein Umsatz ver-

... einzelnen Phasen wird
... ätze sind u. A. die
... ung einer Flüssigkeit
... iner gesättigten Lösung
... m festen Salze zugegen

... tz in folgender Weise be-
... ngewichts bedeutet nicht, dass
... ern dass der Umsatz nach einer
... dem Punkt so gross ist, wie der
... Richtung der Reaktionsgleichung
... es Oberflächenstück, welches zwei
... heidet, so wird ein fortwährender
... Oberflächenstück stattfinden, und es
... urch dies Oberflächenstück herein- und
... ewicht bestehen bleibt, muss die Be-
... benso viel Moleküle von jeder Gattung in
... rflächenstück passiren, wie in der entgegen-
... so mit den erforderlichen Erweiterungen die
... anzustellen, welche uns früher (S. 216) zur
... gewichts zwischen Flüssigkeit und gesättigtem
... amischen führten; auch hier war der Gleich-
... die Bedingung geknüpft, dass auf jedem Ober-
... es die Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf
... n Augenblicke ebenso viel gasförmige Moleküle sich
... aus der Flüssigkeit verdampfen.
... te, unter deren Einfluss der fortwährende Austausch der
... schen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun
... lekularkräfte nur eine äusserst kleine Wirkungssphäre, und
... i messbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird
... r Austausch nur in Folge der Kräfte, die von den in nächster
... er Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen aus-
... werden, stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein,
... ie Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungs-
... che gross ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner
... eder durch die Form [1]), noch durch die Ausdehnung der Trennungs-
... äche beeinflusst werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass
... er Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältniss der
... inzelnen Phasen unabhängig ist.

**Vollständiges heterogenes Gleichgewicht.** Zu den einfachsten ...leichgewichtsfällen gehören die sogenannten „physikalischen", näm-...ch diejenigen zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen eines ...inheitlichen Stoffes, z. B. zwischen Eis und flüssigem Wasser, zwischen

[1]) Abgesehen von sehr grossen Krümmungen, wo die Kapillarkräfte merk-...ch zur Geltung kommen könnten.

III. Kapitel.

## Chemische Statik. Inhomogene Systeme.

**Art der Inhomogenität.** Offenbar kann die Inhomogenität eines chemischen, im Gleichgewichte befindlichen Systems nicht etwa darin bestehen, dass in einer Flüssigkeit oder in einem Gasgemische die Zusammensetzung von Punkt zu Punkt variirt, weil dann stets in Folge der Diffusion eine Wanderung der Materie eintreten müsste, also das System noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben würde. Die Inhomogenität wird also wesentlich nur durch Aneinanderlagerung verschiedener in sich homogener Komplexe, wie fester Salze und gesättigter Lösung, Flüssigkeits- und Dampfgemisch, fester Körper und ihrer gasförmigen Dissociationsprodukte u. s. w., bedingt sein können, und nach der Anzahl jener Komplexe werden wir den Grad der Inhomogenität beurtheilen. Diese Einzelsysteme können nun natürlich gasförmig, flüssig oder fest sein. Die Zahl der festen Körper und der einander nicht lösenden Flüssigkeiten, welche bei Verschiebung des Gleichgewichtszustandes in Folge der Reaktion an dem stofflichen Umsatze sich betheiligen, ist keiner Beschränkung unterworfen; jedoch wissen wir von vornherein, dass wegen der vollkommenen Mischbarkeit der Gase nur ein einziger gasförmiger Komplex zugegen sein kann.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, welche das inhomogene System bilden und sowohl ein physikalisches Gemenge, wie eine chemische Verbindung sein können, nennen wir nach dem Vorgange von W. Gibbs die „Phasen" des Systems. Wenn wir also z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Calciumoxyd betrachten, so haben wir in diesem Systeme drei Phasen zu unterscheiden, von denen zwei fest ($CaCO_3$ und $CaO$) und eine gasförmig ($CO_2$) sind.

**Allgemeiner Satz über den Einfluss des Massenverhältnisses.** Eine ungemein reichhaltige Erfahrung hat zu folgendem, ganz allgemeinem Satze geführt: Der Gleichgewichtszustand eines inhomogenen Systems ist davon unabhängig, mit welcher Gewichtsmenge jede einzelne Phase im Systeme vertreten ist. Wenn wir also z. B., nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hat, in dem oben erwähnten Systeme Calciumkarbonat + Calciumoxyd + Kohlensäure eine Verringerung oder Vermehrung der Gewichtsmenge vornehmen, mit welcher jede einzelne der obigen Substanzen zugegen ist, und nur dafür sorgen, dass die äusseren Bedingungen (Temperatur und Druck) sich nicht ändern, so bleibt der Gleichgewichtszustand ungestört, d. h. es ist hiermit weder in dem einen Sinne der Reaktionsgleichung, noch in dem entgegengesetzten ein Umsatz ver-

bunden und auch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird hiervon nicht berührt. Folgerungen aus obigem Satze sind u. A. die bekannten Erfahrungen, wonach die Dampfspannung einer Flüssigkeit von ihrer Menge unabhängig, die Koncentration einer gesättigten Lösung ebenso gross ist, ob viel oder wenig von dem festen Salze zugegen ist u. s. w.

Molekulartheoretisch lässt sich der Satz in folgender Weise begründen. Der Eintritt des chemischen Gleichgewichts bedeutet nicht, dass jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern dass der Umsatz nach einer Richtung in jedem Augenblick und in jedem Punkt so gross ist, wie der Umsatz nach der entgegengesetzten Richtung der Reaktionsgleichung (S. 401). Betrachten wir ein beliebiges Oberflächenstück, welches zwei verschiedene Phasen des Systems scheidet, so wird ein fortwährender Austausch von Molekülen an diesem Oberflächenstück stattfinden, und es werden fortwährend Moleküle durch dies Oberflächenstück herein- und heraustreten. Damit Gleichgewicht bestehen bleibt, muss die Bedingung erfüllt sein, dass ebenso viel Moleküle von jeder Gattung in der einen Richtung das Oberflächenstück passiren, wie in der entgegengesetzten. Wir haben also mit den erforderlichen Erweiterungen die gleichen Ueberlegungen anzustellen, welche uns früher (S. 216) zur Auffassung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf als eines dynamischen führten; auch hier war der Gleichgewichtszustand an die Bedingung geknüpft, dass auf jedem Oberflächenstück, welches die Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf scheidet, in jedem Augenblicke ebenso viel gasförmige Moleküle sich kondensiren, wie aus der Flüssigkeit verdampfen.

Die Kräfte, unter deren Einfluss der fortwährende Austausch der Moleküle zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun wie alle Molekularkräfte nur eine äusserst kleine Wirkungssphäre, und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird also jener Austausch nur in Folge der Kräfte, die von den in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen ausgeübt werden, stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche gross ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner weder durch die Form[1]), noch durch die Ausdehnung der Trennungsfläche beeinflusst werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass der Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältniss der einzelnen Phasen unabhängig ist.

**Vollständiges heterogenes Gleichgewicht.** Zu den einfachsten Gleichgewichtsfällen gehören die sogenannten „physikalischen", nämlich diejenigen zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen eines einheitlichen Stoffes, z. B. zwischen Eis und flüssigem Wasser, zwischen

[1]) Abgesehen von sehr grossen Krümmungen, wo die Kapillarkräfte merklich zur Geltung kommen könnten.

flüssigem Wasser und Wasserdampf, zwischen Eis und Wasserdampf, wo also die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, im Schmelzen eines festen Körpers, im Verdampfen einer Flüssigkeit oder im Verdampfen eines festen Körpers (Sublimation) besteht. Die Verhältnisse liegen hier sehr einfach; einem bestimmten äusseren Drucke entspricht ein bestimmter Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Systeme neben einander bestehen können; so sind Eis und Wasser bei 0° unter Atmosphärendruck, flüssiges Wasser und Wasserdampf von Atmosphärendruck bei 100° u. s. w. koexistent. Aendern wir den äusseren Druck bei konstant gehaltener Temperatur, oder die Temperatur bei konstant gehaltenem äusseren Drucke, so geht die Reaktion vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Man ist also bezüglich dieser Gleichgewichtszustände vollkommen orientirt, wenn man die Abhängigkeit des Druckes, bei dem die betreffenden zwei Aggregatzustände neben einander beständig sind, von der Temperatur, d. h. die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck und die Dampfspannungskurve des flüssigen oder festen Stoffes ermittelt.

Mit diesen Reaktionen mehr physikalischer steht nun eine Anzahl Reaktionen rein chemischer Natur in völliger Analogie, nämlich alle diejenigen, welche mit den obigen die Eigenthümlichkeit gemein haben, dass bei isotherm verlaufender Reaktion jede der Phasen zwar ihre Masse, aber nicht ihre Zusammensetzung ändert. Bei allen derartigen Reaktionen gilt das Gleiche, wie bei obigen physikalischen; die sämmtlichen Phasen des Systems sind bei gegebenem äusseren Drucke nur bei einem bestimmten Temperaturpunkte koexistent, und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der Phasen, in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Nach dem Vorgange von Roozeboom[1]), dessen vielseitige experimentelle Untersuchungen im höchsten Maasse zur Klärung der Fragen beigetragen haben, wollen wir ein derartiges Gleichgewicht ein „vollständiges heterogenes" nennen.

Ein vollständiges Gleichgewicht ist z. B. dasjenige zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten. Einer bestimmten Temperatur entspricht ein und nur ein Druck, bei welchem die drei im Sinne der Reaktionsgleichung auf einander wirkenden Stoffe

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

neben einander existiren können. Denken wir uns das Calciumkarbonat auf dem Boden eines Cylinders befindlich, in welchem ein Stempel luftdicht schliessend verschiebbar ist, so wird, wenn wir das Volum durch Heben des Stempels vergrössern, die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts, und wenn wir das Volum durch Senken des Stempels verkleinern, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich gehen. Nur bei einem bestimmten, von aussen auf den Stempel ausgeübten Druck, der sogenannten „Dissociations-

---

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas, seit 1884; Zeitschr. physik. Chem., seit 1888.

spannung", besteht Gleichgewicht; machen wir den äusseren Druck — immer bei konstant erhaltener Temperatur — nur ein Geringes kleiner, so geht die Reaktion von links nach rechts bis zum Verbrauch des Calciumkarbonats, also vollständig vor sich; machen wir den äusseren Druck um ein Geringes grösser, so erfolgt umgekehrt völlige Vereinigung der Kohlensäure mit dem Calciumoxyd im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Keine der Phasen ändert, während die Reaktion unter konstant bleibendem Gleichgewichtsdruck und bei konstanter Temperatur vor sich geht, ihre Zusammensetzung, was die nothwendige Vorbedingung dafür ist, dass eben die Reaktion überhaupt unter konstantem Gleichgewichtsdruck vor sich gehen kann.

Aus der Eigenthümlichkeit derartiger Reaktionen, bei konstanter Temperatur ohne Veränderung der Zusammensetzung oder sonstigen Beschaffenheit der einzelnen Phasen, also nur unter Aenderung ihrer Gesammtmasse vor sich zu gehen, folgt ganz allgemein, dass, da einer gegebenen Zusammensetzung nur ein einziger äusserer Druck entsprechen kann, zu jeder bestimmten Temperatur ein und nur ein Gleichgewichtsdruck gehört. Und damit ist der Weg, welcher bei experimenteller Untersuchung spezieller Fälle vollständiger Gleichgewichtszustände beschritten werden muss, klar vorgezeichnet; wir sind vollkommen über einen solchen orientirt, wenn wir für jede Temperatur den dazu gehörigen Druck, unter welchem die verschiedenen Phasen koexistent sind, und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ermitteln. Letztere bleibt zuweilen, wie es beim Systeme $CaCO_3 + CaO + CO_2$ der Fall war, bei Temperaturänderung selber ungeändert, häufig aber auch nicht. Betrachten wir etwa als Beispiel für letzteren Fall das Gleichgewicht zwischen einem festen Salze, seiner gesättigten wässerigen Lösung und Wasserdampf, wo auch als Kennzeichen des vollständigen Gleichgewichts die drei Phasen bei bestimmter Temperatur nur bei einem Druck, nämlich dem Dampfdrucke der gesättigten Lösung, koexistent sind und die isotherm verlaufende Reaktion (Verdampfen von Wasser und Ausfallen von Salz) keine Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen im Gefolge hat, wo aber mit der Temperatur in Folge der veränderten Löslichkeit des Salzes die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Lösung) variirt.

Da somit der Einfluss der Temperatur es ist, der beim vollständigen Gleichgewicht in erster Linie uns interessirt, so gehört die nähere Besprechung davon in die Thermochemie.

**Phasen variabler Zusammensetzung.** Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine oder mehrere Phasen ihre Zusammensetzung ändern, während die Reaktion isotherm vor sich geht. Dann stellt sich bei einer Aenderung des äusseren Druckes im allgemeinen ein neuer Gleichgewichtszustand dadurch her, dass eine oder mehrere Phasen des Systems ihre Zusammensetzung wechseln.

Ein Beispiel veranschaulicht die Sache alsbald. Lassen wir reines Wasser gerade unter dem Drucke des gesättigten Dampfes sich ver-

flüchtigen, so ändert, während die Reaktion (Verdampfung) vor sich geht, weder die flüssige noch die gasförmige Phase ihre Zusammensetzung. Machen wir den äusseren Druck ein wenig kleiner, so verdampft alles Wasser, erhöhen wir ihn, so kondensirt sich aller Dampf. Das wird sofort geändert, sobald im Wasser ein Salz aufgelöst wird, wodurch bekanntlich nach Maassgabe seiner Koncentration der Dampfdruck erniedrigt wird. Es sei ein bestimmtes Volum Wasserdampf mit der Lösung im Gleichgewicht; verringern wir nun den äusseren Druck ein wenig, so verdampft keineswegs alles Wasser, sondern nur ein bestimmter Bruchtheil; denn in Folge der Verdampfung steigt die Koncentration der Lösung, wodurch ihr Maximaldruck noch weiter heruntergedrückt wird, bis er auf den neuen, niedrigeren Werth des äusseren Druckes gesunken und sich so ein neuer Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Steigert man aber die Koncentration so sehr, dass festes Salz ausfällt, so bleibt die Koncentration und somit auch der Gleichgewichtsdruck konstant und letzterer nimmt bei weiterer Verdampfung nicht mehr zu.

Es hängt also der Gleichgewichtszustand bei Systemen, in welchen Phasen von variabler Zusammensetzung vorkommen, von dem *Massenverhältniss* der reagirenden Bestandtheile in diesen Phasen ab, und es bietet sich die Aufgabe dar, diesen Einfluss zu formuliren. Im Folgenden, wo wir von den einfachsten Gleichgewichtszuständen ausgehend zu komplizirteren an der Hand experimentell untersuchter Beispiele aufsteigen wollen, wird sich das einfache Resultat ergeben, *dass ohne Einführung neuer Annahmen das Massenwirkungsgesetz sich auch auf die inhomogenen Systeme übertragen lässt.* Wir werden zunächst den Fall behandeln, dass *nur eine Phase variabler Zusammensetzung* im Systeme vorkommt, und dann erst zu dem komplizirteren übergehen, dass deren Zahl grösser als eins ist. Diese eine Phase kann nun entweder gasförmig oder flüssig sein; *feste Stoffe ändern im Gegensatz zu den gasförmigen und flüssigen Phasen bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ihre Zusammensetzung nicht und nehmen insofern, als sie aus diesem Grunde nur Phasen konstanter Zusammensetzung bilden können, eine exceptionelle Stellung ein.*

**Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation.** Nach dem *Dalton*'schen Gesetz ist die Sublimationsspannung, d. h. der Partialdruck, unter welchem ein vergaster fester Stoff in einem Gase sich befindet, mit welchem er keine neuen Verbindungen eingeht, in maximo ebenso gross, wie wenn die Sublimation im Vakuum stattfände. Durch den Dampfdruck des betreffenden festen Stoffes und die Menge fremder Gase, die zugegen sind, ist also die Zusammensetzung der gasförmigen Phase vollkommen bestimmt.

**Dissociation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert.** Dieser Fall erledigt sich in der gleichen Weise wie der obige; auch

hier entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Maximaltension („Dissociationsspannung") des durch die Dissociation entstandenen Gases, welche durch Gegenwart indifferenter Gase nicht geändert wird. Von dem Massenverhältniss der festen Körper, die an der Reaktion theilnehmen, ist die Dissociationsspannung ebenfalls unabhängig.

Das klassische Beispiel für diesen Fall ist die von Debray (1867) in ihrer Gesetzmässigkeit erkannte Dissociation des kohlensauren Kalkes:

$$\underset{\text{fest}}{CaCO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{CaO} + \underset{\text{gasf.}}{CO_2}$$

Vor einigen Jahren sind die Dissociationsspannungen dieses Systems mit grosser Genauigkeit von Le Chatelier[1]) gemessen worden, welcher bei der Temperaturmessung sich einer aus Platin-Platinrhodium kombinirten Thermokette bediente.

Dissociationsspannung des kohlensauren Kalks.

| $t$ | $p$ | $t$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| 547° | 27 mm Hg | 745° | 289 mm Hg |
| 610 | 46 „ „ | 810 | 678 „ „ |
| 625 | 56 „ „ | 812 | 753 „ „ |
| 740 | 255 „ „ | 865 | 1333 „ „ |

Die Erscheinung, dass ebenso wie der Maximaldruck gesättigter Dämpfe, so auch die Dissociationsspannung mit der Temperatur rapide anwächst, scheint ganz allgemein zu sein, wie denn überhaupt zwischen beiden Phänomenen sehr grosse Analogie besteht.

Von dem Verhältniss zwischen der Menge des festen Karbonats und der des Calciumoxyds ist die Dissociationsspannung unabhängig, wie es sich auch sofort ergibt, wenn wir den S. 432 aufgestellten allgemeinen Satz auf das betrachtete System anwenden. Man drückt dies gewöhnlich so aus, dass die aktive Masse fester Körper bei ihrer Betheiligung an einem chemischen Gleichgewichtszustand konstant ist (Guldberg und Waage, Horstmann).

Die Erklärung dieses Verhaltens vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie bietet bei oberflächlicher Betrachtung Schwierigkeiten. Man könnte nämlich zu der Annahme neigen, dass um so mehr $CO_2$-Moleküle von der Mischung festen Karbonats und Oxyds aufgefangen und festgehalten werden, je mehr die relative Menge des Oxydes zunimmt, und dass um so weniger $CO_2$-Moleküle ausgesandt werden, je mehr die Menge des Karbonats abnimmt; hieraus aber würde sich ein Einfluss des Massenverhältnisses auf die Dissociationsspannung ergeben,

[1]) Compt. rend. **102.** 1243 (1886).

was sowohl dem oben erwähnten allgemeinen Satze wie auch der Erfahrung widerstreitet.

Wir haben bereits S. 433 eine allgemeine molekulartheoretische Betrachtung angestellt, wonach die Mengenverhältnisse der Phasen ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sein müssen; es sei aber doch noch eine Beobachtungsweise kurz angedeutet, welche die Konstanz der Dissociationsspannung leicht und ungezwungen erklärt. Das Calciumoxyd wie das Karbonat müssen sicherlich eine gewisse Dampftension oder richtiger Sublimationstension besitzen, worunter wir den Partialdruck der Molekülgattungen $CaO$ bezw. $CaCO_3$ in einem Gasraume verstehen, der mit Oxyd bezw. Karbonat in Berührung sich befindet. Diese Sublimationsspannungen sind nun aber unabhängig von der Gegenwart fremder Gase; sie bleiben also ungeändert, wenn Oxyd und Karbonat gleichzeitig zugegen sind. Die Grösse dieser Spannungen kennen wir nicht, weil sie in Folge ihrer Kleinheit einer direkten Messung sich entziehen.

In dem Dampfraum, welcher mit den beiden festen Stoffen in Berührung ist, sind also die drei Molekülgattungen $CaCO_3$, $CaO$ und $CO_2$ vorhanden, und zwischen ihnen wird sich bezüglich der Reaktion

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

ein Gleichgewichtszustand herstellen, auf welchen wir direkt das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden können. Bezeichnen $\pi_1$ und $\pi_2$ die Sublimationsspannungen von Oxyd und Karbonat und $p$ den Dampfdruck der Kohlensäure (welcher wegen der Kleinheit der Werthe von $\pi_1$ und $\pi_2$ vom Dampfdrucke des gesammten Systems, d. h. der Dissociationsspannung nicht merklich verschieden ist), so folgt aus dem Gesetze der Massenwirkung (S. 406)

$$K\pi_2 = p\pi_1,$$

worin $K$ die Dissociationskonstante der gasförmigen $CaCO_3$-Moleküle bedeutet. Da nun $\pi_1$ und $\pi_2$ von der Menge des festen Stoffes unabhängig sind, so muss auch $p$, d. h. die Dissociationsspannung bei gegebener Temperatur konstant sein; wohl aber wird sie im höchsten Maasse mit der Temperatur variiren, weil dies von $K$ sowohl wie von $\pi_1$ und $\pi_2$ gilt.

Molekulartheoretisch gedacht liegt diesem Beweise die Auffassung zu Grunde, dass die Reaktion ausschliesslich in der gasförmigen Phase vor sich geht und dass die festen Stoffe sich an ihr nach vorhergegangener Sublimation betheiligen; diese Auffassung führt zur Konstanz der Dissociationsspannung als einer unmittelbaren Konsequenz, ohne jedoch andrerseits eine nothwendige Bedingung für ihre Ableitung zu sein [1]).

Zu den Dissociationserscheinungen fester Stoffe gehört ferner die

---

[1]) Die Betrachtungen von Horstmann, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 1 (1890), welcher das gleiche Resultat vom Standpunkte der Theorie der „festen Lösungen" erhält, stehen mit den obigen in keinem Widerspruch.

Wasserabgabe krystallwasserhaltiger Salze in Folge von Temperatursteigerung, welche von Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann, Pareau, Müller-Erzbach u. A. eingehend untersucht wurde. Auch hier ist die Zersetzungsspannung bei gegebener Temperatur konstant und steigt mit der Temperatur stark an; nur findet man hier häufig stufenweise Dissociation, d. h. die Salze verlieren nicht ihr gesammtes Wasser mit konstanter Spannung, sondern es lassen sich mehrere Stufen nachweisen, indem die verschiedenen Wassermoleküle mit sprungweise veränderlicher Spannung verdampfen. So werden z. B. beim Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) die ersten 2 Moleküle $H_2O$ mit konstanter, die folgenden 2 zwar ebenfalls mit konstanter, aber erheblich niedrigerer Spannung und schliesslich das letzte Wassermolekül mit der kleinsten Spannung abgegeben, so dass also die Dissociation in den drei Stufen

$$\text{I. } CuSO_4.5H_2O = CuSO_4.3H_2O + 2H_2O$$
$$\text{II. } CuSO_4.3H_2O = CuSO_4.H_2O + 2H_2O$$
$$\text{III. } CuSO_4.H_2O = CuSO_4 + H_2O$$

erfolgt, wo dann natürlich jede einzelne Dissociation ihre eigene Maximalspannung besitzt. Eine einfache und sichere Methode der Bestimmung der verschiedenen Hydratationsstufen verdankt man Müller-Erzbach[1]). Dass eine durchaus diskontinuirliche Aenderung der letzteren erfolgt, ist sehr scharf durch die Versuche von Andreae[2]) erwiesen worden. — Aehnlich, wie die krystallwasserhaltigen Salze, verhalten sich auch die Ammoniakverbindungen der Metallchloride (Isambert [1868], Horstmann [1876]).

**Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen.** Auch hier lässt es sich durch die gleichen Ueberlegungen wie oben nachweisen, dass jeder Temperatur ein bestimmter „Entwicklungsdruck“ entspricht, welcher von den Gewichtsverhältnissen der festen Stoffe unabhängig ist. In der That konstatirte Isambert[3]), dass Ammoniak aus Bleioxyd und Chlorammonium im Sinne der Gleichung

$$PbO + NH_4Cl = NH_3 + Pb(OH)Cl$$

sich bei den daneben stehenden Temperaturen unter folgenden Maximaldrucken entwickelt:

| $t$ | Druck |
|---|---|
| 17,5° | 296 mm Quecksilber |
| 27,0° | 420 „ „ |
| 36,3° | 599 „ „ |
| 48,9° | 926 „ „ |

Bei ca. 42° ist die Maximaltension dem Luftdrucke gleich; es ist dieser Punkt also gleichsam der „Siedepunkt“ des Systems.

---

1) Vgl. darüber besonders Zeitschr. physik. Chem. **19.** 135 (1896).
2) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 241 (1891).
3) Compt. rend. **102.** 1313 (1886).

**Dissociation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert.** Verflüchtigt sich ein fester Stoff unter gleichzeitiger, mehr oder weniger vollständiger Dissociation, so kommt ihm bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls eine bestimmte Dissociationsspannung zu, die bei Gegenwart eines indifferenten Stoffes ebenso gross wie im Vakuum ist. Allein der Fall, dass eines der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte im Ueberschuss zugegen ist, verlangt eine gesonderte Behandlung. So hat Ammoniumhydrosulfid bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck; das über ihm lagernde Gasgemisch ist jedoch, wie aus seiner Dampfdichte gefolgert werden muss, fast vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff gespalten, d. h. bei der Sublimation geht die Reaktion

$$NH_4SH \rightleftharpoons NH_3 + H_2S$$

vor sich. Bei 25,1° betrug die Dissociationsspannung der Gase ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte 501 mm; es waren also die Partialdrucke der beiden Gase $NH_3$ und $H_2S$ einander gleich, nämlich jeder = 250,5 mm. Als nun das eine oder das andere der beiden Gase im Ueberschuss zugegen war, ergaben sich im Gleichgewichtszustande folgende Werthe[1]) für die Partialdrucke der beiden Gase:

| $NH_3$ $p_1$ | $H_2S$ $p_2$ | $p_1 p_2$ |
|---|---|---|
| 208 | 294 | 60700 |
| 138 | 458 | 63200 |
| 417 | 146 | 60800 |
| 453 | 143 | 64800 |
| | Mittel | 62400 |

Wie ersichtlich, ist der Partialdruck desjenigen Gases, welches nicht im Ueberschuss zugegen ist, verkleinert durch die Gegenwart des anderen, d. h. die Dissociationsspannung ist gesunken. Dies Resultat lässt sich in folgender Weise theoretisch ableiten.

In dem Dampfe des Ammoniumhydrosulfids sind, wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Anzahl, neben den zersetzten noch unzersetzte Moleküle von Ammoniumhydrosulfid enthalten, deren Partialdruck $\pi$ betragen möge; dann können wir auf die gasförmige Phase die Gleichung der Dissociationsisotherme anwenden, wonach

$$K\pi = p_1 p_2$$

sein muss. Nun wird aber nach dem Dalton'schen Gesetze bei konstanter Temperatur die Dampfspannung $\pi$ der unzersetzten Ammoniumhydrosulfidmoleküle konstant sein, und das Gleiche gilt nach obiger

[1]) Isambert, Compt. rend. **92.** 919, **93.** 731 (1881), **94.** 958 (1882).

Formel vom Produkte $p_1 p_2$. Für den Fall $p_1 = p_2$ (kein Ueberschuss der Zersetzungsprodukte) erhalten wir

$$K\pi = p_1 p_2 = \frac{P^2}{4},$$

wenn wir mit $P$ die Dissociationsspannung bezeichnen. Diese Gleichung finden wir in der That durch obige Tabelle bestätigt; der Werth von $p_1 p_2$ schwankt unregelmässig und der Mittelwerth 62400 kommt demjenigen für $\frac{P^2}{4} = \frac{501^2}{4} = 62700$ genügend nahe.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Ammoniumkarbaminat, einem von Horstmann[1]), dem wir die erste Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die Dissociation fester Verbindungen und damit gleichzeitig eine der auffallendsten Bestätigungen desselben verdanken, studirten Stoffe. Derselbe zerfällt bei Sublimation fast vollständig im Sinne der Gleichung

$$NH_4\text{-}O\text{-}CONH_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2.$$

Bezeichnen wir den Partialdruck des Ammoniaks mit $p_1$, denjenigen der Kohlensäure mit $p_2$, so liefert die Anwendung der Gleichung der Dissociationsisotherme die Beziehung

$$K\pi = p_1{}^2 p_2;$$

darin bedeutet $K$ die Dissociationskonstante der gasförmigen Ammoniumkarbaminatmoleküle und $\pi$ ihren Partialdruck. Da nun letzterer bei Gegenwart des festen Salzes für eine gegebene Temperatur konstant ist, so muss es auch die rechte Seite obiger Gleichung sein, und da $\pi$ wegen des fast vollständigen Zerfalles des Ammoniumkarbaminats einen gegen die Gesammtspannung verschwindenden Werth besitzt, so wird

$$p_1{}^2 p_2 = \frac{4\,P^3}{27},$$

wenn $P$ die Dissociationsspannung bei der betreffenden Temperatur ohne Ueberschuss der Zersetzungsprodukte, und somit $^2/_3\,P$ den Partialdruck des Ammoniaks und $^1/_3\,P$ denjenigen der Kohlensäure bezeichnet. Zusatz von $NH_3$ muss also die Dissociationsspannung viel beträchtlicher als ein solcher von $CO_2$ herunterdrücken. Obige Formel fanden Horstmann und später Isambert[2]) gut bestätigt.

**Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern.** Dieser allgemeine Fall erledigt sich nach dem Früheren ohne Zuziehung neuer Annahmen. Es mögen $\nu_1$ Moleküle des festen Körpers $a_1$, $\nu_2$ Moleküle des festen Körpers $a_2$ u. s. w. zusammentreten mit $n_1$ Molekülen des Gases $A_1$, $n_2$ Molekülen des Gases $A_2$ u. s. w., um $\nu_1'$ Moleküle des festen Körpers $a_1'$, $\nu_2'$ Moleküle des festen Körpers $a_2'$ u. s. w. und

[1]) Lieb. Ann. **187.** 48 (1877).

[2]) Compt. rend. **93.** 731 (1881), **97.** 1212 (1883).

$n_1'$ Moleküle des Gases $A_1'$, $n_2'$ Moleküle des Gases $A_2'$ u. s. w. zu bilden. Die Reaktion gehe also nach dem ganz allgemeinen Schema vor sich:

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

Die Partialdrucke der reagirenden Gase mögen wie früher $p_1$, $p_2 \ldots p_1'$, $p_2' \ldots$ betragen; die Moleküle der festen Stoffe $a_1$, $a_2 \ldots a_1'$, $a_2' \ldots$ werden nun sicherlich, wenn auch unter Umständen nur in äusserst minimaler Menge, im gasförmigen Systeme vorhanden sein, weil schliesslich jeder feste Stoff einen gewissen Dampfdruck besitzen wird; es möge letzterer für die festen Stoffe $\pi_1$, $\pi_2 \ldots \pi_1'$, $\pi_2' \ldots$ betragen. Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf das gasförmige System liefert nun die Bedingung

$$k \pi_1^{\nu_1} \pi_2^{\nu_2} \ldots p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots = k' \pi_1'^{\nu_1'} \pi_2'^{\nu_2'} \ldots p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots,$$

worin $k$ und $k'$ die Geschwindigkeitskoefficienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Beachten wir nun, dass die Dampfdrucke der festen Körper nach dem Dalton'schen Gesetz von der Gegenwart anderer Gase unabhängig sind, also bei konstanter Temperatur konstant bleiben, so können wir obige Gleichung auf die Form

$$K p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots = p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots$$

bringen, worin $K$ eine Konstante bedeutet, die wir wiederum die Gleichgewichtskonstante nennen wollen. Wir gelangen so zu dem einfachen Resultate, dass wir bei Ansatz der Gleichgewichtsbedingung zwischen auf einander reagirenden Gasen bei Gegenwart fester Körper einfach wie früher zu verfahren und nur diejenigen Molekülgattungen fortzulassen haben, die gleichzeitig in fester Form zugegen sind. Guldberg und Waage drückten, wie schon erwähnt, dies Resultat in der Weise aus: die aktive Masse eines festen Stoffes ist konstant.

Als Beispiel betrachten wir die von Deville[1]) untersuchte Reaktion

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2;$$

bei Einwirkung von Wasserdampf vom Drucke $p$ auf Eisen bei hoher Temperatur erreicht die Reaktion ihr Ende, wenn der Partialdruck $p'$ des gebildeten Wasserstoffs eine bestimmte Grösse erreicht hat; die Anwendung obiger allgemeinen Gleichung führt zu der Beziehung, dass $p^4$ und $p'^4$, oder demgemäss auch $p$ und $p'$ selber einander proportional sein müssen. In der That fand Deville in einem Versuche, dass bei einem Drucke des Wasserdampfes von 4,6 und 10,1 mm derjenige des entwickelten Wasserstoffes bis auf 25,8 und 57,9 mm anstieg; das Verhältniss beträgt in diesen Fällen 0,178 und 0,174, eine in Anbetracht der ausserordentlichen Schwierigkeit, welche die Durchführung dieser Versuche bot, mehr als genügende Uebereinstimmung. Die Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 440°; bei den Ver-

---

[1]) Lieb. Ann. **157.** 76 (1870).

ıchen wurde der Druck des Wasserdampfes einfach in der Weise onstant erhalten, dass ein fein vertheiltes Eisen enthaltendes Rohr ıit einer Retorte kommunizirte, die Wasser enthielt, welches einmal uf 0°, das zweite Mal auf 11,5° konstant erhalten wurde; der Druck es Wasserdampfes im Apparate ist dann gleich den Dampftensionen es Wassers bei diesen Temperaturen, nämlich 4,6 und 10,1 mm. Der 'artialdruck des entwickelten Wasserstoffs wurde manometrisch geıessen. Andere Versuchsreihen zeigen jedoch noch zu erklärende .bweichungen.

**Zurückführung des vorstehenden allgemeinen Falles auf ublimation und Dissociation.** Wenn beliebig viele Körper mit iner gasförmigen Phase reagiren, so können wir uns allgemein, wie chon S. 438 an dem speciellen Falle der Dissociation des Calciumarbonats gezeigt, die Reaktion in der Weise sich abspielend denken, ass die festen Körper zunächst sublimiren und alsdann als Gase mit inander in Reaktion treten. Die Reaktion in der gasförmigen Phase önnen wir aber in der Weise vor sich gehend uns denken, dass zuächst eine Dissociation der reagirenden Molekülgattungen in einfachere omponenten stattfindet, welche dann zu neuen Molekülen zusammenreten können.

Dadurch ist aber der betreffende chemische Prozess auf Subliıationen und Dissociationen zurückgeführt, und wir können offenbar eden noch so komplicirten Fall vollkommen berechnen, wenn wir die ublimationsspannungen und Dissociationskoefficienten aller reagirenden Iolekülgattungen kennen. Eine wichtige Aufgabe der künftigen cheıischen Forschung wird also darin bestehen, diese Grössen für mögichst zahlreiche Fälle zu bestimmen oder wo möglich allgemeine Regeln ür ihre Berechnung aufzufinden.

Einige Anwendungen mögen das Gesagte erläutern. Salmiak hat ei gewöhnlichen Temperaturen eine ausserordentlich kleine Sublimaionsspannung, die wahrscheinlich kaum nach tausendstel Millimeter uecksilber misst; im Gleichgewichte mit festem Salmiak befindet sich ı der gasförmigen Phase Ammoniak und Chlorwasserstoff, und dasProukt der Partialdrucke dieser beiden Gase ist bei konstanter Temperatur onstant. Verkleinern wir nun durch irgend ein Mittel etwa den 'artialdruck des Chlorwasserstoffs, so muss derjenige des Ammoniaks achsen und machen wir den Partialdruck des Chlorwasserstoffs unheuer klein, so muss sogar derjenige des Ammoniaks sehr beträchtlich erden. Fügen wir zu Salmiak festen Kalk, so wird der Chlorwassertoff äusserst weitgehend absorbirt und es muss daher der Partialruck des Ammoniaks steigen, weil ja das Produkt der Partialdrucke on Chlorwasserstoff und Ammoniak konstant bleiben muss, solange fester almiak zugegen ist. Thatsächlich entweicht ja auch aus einem Geıische von Salmiak und Kalk Ammoniak schon bei Zimmertemperatur ıit nicht unbeträchtlichem Partialdrucke, und es ist gewiss bemerkenserth, dass man sehr kleine Sublimationsdrucke von bei der Vergasung

sich dissociirenden Körpern auf relativ erhebliche Werthe bringen kann, wenn man für eine möglichst weitgehende Absorption einer der Komponenten sorgt. Mischt man Salmiak mit Phosphorsäureanhydrid, so wird umgekehrt der Druck des Ammoniaks ausserordentlich klein gemacht, und es entweicht daher stürmisch Salzsäure. — Die Entwicklung von Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Säuren können wir uns im Sinne obiger Betrachtungen so vorstellen, dass der Partialdruck des Calciumoxyds in der gasförmigen Phase ungeheuer herabgesetzt, und so der der Kohlensäure ungeheuer gesteigert wird, weil bei Gegenwart von festem Calciumkarbonat in der gasförmigen Phase das Produkt der Partialdrucke von $CO_2$ und $CaO$ konstant sein muss. — Quecksilbersalze sind bei niederen Temperaturen nur äusserst wenig flüchtig; bringen wir aber Kupferspähne hinzu, so wird das negative Radikal des Quecksilbersalzes gebunden, und der Partialdruck des Quecksilberdampfes daher auf solche Werthe gebracht, dass schon bei mässiger Erwärmung genügend Quecksilber entweicht, um darauf einen analytischen Nachweis des Quecksilbers gründen zu können.

Die obigen Betrachtungen zeigen zugleich einen Weg, um auf Umwegen Sublimationsspannungen selbst von ungeheuer kleinen Beträgen zu bestimmen.

**Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe.** Der Besprechung der einzelnen Fälle, in welchen sich feste Stoffe mit einer Flüssigkeit (Lösung) im Gleichgewicht befinden, sei die allgemeine Bemerkung vorangeschickt, dass wir hier durchweg analoge Verhältnisse antreffen werden, wie bei Gleichgewichten zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. So ist die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel ein Vorgang, welcher mit der Sublimation die allergrösste Aehnlichkeit besitzt; in beiden Fällen findet der Vorgang sein Ende, wenn der Expansionskraft des verdampfenden oder sich lösenden Stoffes durch den Gasdruck der verflüchtigten oder durch den osmotischen Druck der gelösten Moleküle das Gleichgewicht gehalten wird, und wir setzten aus diesem Grunde bereits früher (S. 144) den osmotischen Druck der gesättigten Lösung gleich der „Lösungstension" des betreffenden Stoffes, um die Analogie zur Dampftension oder Sublimationsspannung deutlich hervortreten zu lassen.

Die Löslichkeit variirt mit der Natur des betreffenden Stoffes, so dass von einer Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung oder physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Krystallgestalt) auch jene stets mehr oder weniger betroffen wird; es haben daher z. B. auch die verschiedenen festen Hydrate eines Salzes im allgemeinen verschiedene Löslichkeit. Bei Löslichkeitsbestimmungen muss deshalb stets auf die Beschaffenheit des festen Stoffes geachtet werden, welcher sich mit der Lösung im Gleichgewichte befindet. Ausserdem hängt die Löslichkeit von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur ab; meistens, aber nicht immer, steigt sie mit der Temperatur.

Die Analogie zwischen der Auflösung und Sublimation bezw. Dissociation fester Stoffe zeigt sich nun auch deutlich ausgesprochen, was den Einfluss fremden Zusatzes betrifft. Ebenso wenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenter Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu grosser Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt.

Wir werden nun auch im Folgenden, wie schon früher, hauptsächlich verdünnte Lösungen ins Auge fassen, deren Gesetze bisher fast ausschliesslich Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, also uns vorwiegend mit dem Verhalten wenig löslicher Substanzen beschäftigen. Bei grösseren Koncentrationen, mit welchen eine weitgehende Aenderung der ganzen Natur (und demgemäss auch des Lösungsvermögens) der Flüssigkeit verknüpft ist, können dann die unten abgeleiteten Gesetze beträchtliche Modifikationen erfahren, die jedoch selten so weit gehen werden, dass jene nicht wenigstens zur ersten Orientirung dienen könnten. Die besonderen „spezifischen" Einflüsse, welche hier hinzutreten und die einfachen Gesetzmässigkeiten der verdünnten Lösungen verwischen, sind von höchstem Interesse und verdienen ein eingehendes Studium; doch erst in neuerer Zeit sind die ersten diesbezüglichen zielbewussten Schritte gemacht worden [1]).

Die Löslichkeit hängt, wie oben schon betont, sehr stark von der Natur des Lösungsmittels ab; wir wollen diesen Einfluss als „Natur des Mediums" bezeichnen, Näheres darüber ist noch nicht bekannt. Wenn wir nun zu einem Lösungsmittel eine fremde Substanz hinzufügen, so wird, wenn letztere nur in sehr geringer Menge zugesetzt wird, die Natur des Mediums sich nicht ändern, d. h. eine verdünnte Lösung einer beliebigen Substanz hat die gleiche lösende Wirkung wie das reine Lösungsmittel. Wohl aber wird mit wachsender Koncentration der zugesetzten Substanz sich die Natur des Mediums ändern und zwar geschieht dies nach den bisherigen Erfahrungen ziemlich rasch, d. h. mit einer höheren Potenz (z. B. der zweiten) der Koncentration des hinzugesetzten Bestandtheils. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Rohrzucker Alkohol, so wird er gefällt, weil er in dem neu entstandenen Medium sehr viel weniger löslich ist.

Nach neueren Untersuchungen (vgl. besonders Roth, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 114, 1897) wird die lösende Wirkung des Wassers besonders ausgesprochen durch Zusatz von Elektrolyten verringert; es dürfte dies nach aller Wahrscheinlichkeit damit zusammenhängen, dass nach S. 369 auch die Dichte des Wassers erheblich durch Gegenwart freier Ionen im Wasser beeinflusst wird.

Ein schönes Beispiel über den Einfluss der Natur des Mediums haben die Versuche von Villard über die lösende Wirkung komprimirter Gase gebracht (Journ. de phys. [3] **5.** 453, 1896; ref. Zeitschr. physik. Chem. **23.** 373, 1897). In einem Vakuum oder einem verdünnten indifferenten Gase löst sich jeder feste oder flüssige Stoff seinem Dampfdruck entsprechend auf; wird das indifferente Gas aber stark (z. B. auf 100 Atm.) komprimirt, so treten spezifische Lösungs-

[1]) G. Bodländer, Zeitschr. physik. Chem. **7.** 308 u. 358 (1891).

erscheinungen auf. Brom verdampft z. B. in einer Atmosphäre von komprimirtem Sauerstoff in viel grösseren Mengen, als im Vakuum; eine sehr viel schwächere lösende Wirkung besitzt komprimirter Wasserstoff.

**Löslichkeit von Hydraten.** Für die Löslichkeit krystallwasserhaltiger Salze in Wasser lässt sich hingegen ein Einfluss fremden Zusatzes theoretisch vorhersehen, auch wenn dieser Zusatz zu gering ist, um die Natur des Mediums zu ändern. Auf die thermodynamische Berechnung dieses Einflusses soll hier nicht eingegangen werden; von vornherein ist aber ersichtlich, dass das im sich lösenden Hydrat enthaltene Wasser vom Lösungsmittel um so leichter aufgenommen und daher um so stärker gelöst wird, je niedriger die Dampfspannung des lösenden Wassers ist, dass also mit anderen Worten die Löslichkeit eines Hydrates im Wasser durch einen fremden Zusatz um so mehr anwachsen wird, je mehr derselbe die Dampfspannung des Wassers verkleinert. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. die eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung von H. Goldschmidt[1]).

**Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen.** Dieser Fall ist offenbar genau so zu behandeln, wie das Gleichgewicht zwischen festen Körpern und einer gasförmigen Phase. Die Koncentration jeder Molekülgattung, die in fester Form zugegen ist, bleibt bei einer Verschiebung des Gleichgewichts konstant, und für die homogene Lösung gilt das Gesetz der chemischen Massenwirkung, wie wir es schon im vorigen Kapitel angewandt haben.

Der einfachste hierher gehörige Fall ist die Dissociation bei der Auflösung, die wir bei Traubensäure und vielen anderen racemischen Verbindungen, welche bei der Auflösung in die Rechts- und Linksmodifikation sich spalten, ferner bei vielen Doppelsalzen oder krystallwasserhaltigen Salzen, die in ihre Komponenten (die beiden Einzelsalze oder Salz und Wasser) zerfallen, und besonders häufig bei der Auflösung von Salzen finden, die in ihre Ionen sich dissociiren.

Die Gleichungen für diesen Fall ergeben sich folgendermassen[2]). Sei $u$ die Koncentration des nicht dissociirten Bestandtheiles, so ist

$$u = \text{konst.};$$

sind in der Lösung $u_1$ und $u_2$ die Koncentrationen der beiden Komponenten, in die die feste Verbindung bei der Auflösung sich spaltet, so folgt aus der Gleichung der Dissociationsisotherme

$$Ku = u_1 u_2.$$

Solange der sich dissociirende Stoff in fester Form auf dem Boden liegt, oder wie man sich kurz ausdrückt, als „Bodenkörper" fungirt, bleibt, wie erwähnt, $u$ konstant, und es ist daher auch

$$u_1 u_2 = \text{konst.}$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **17.** 145 (1895).
[2]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 372 (1889).

Wir finden hier also dieselben Gleichungen wieder, wie sie nach S. 440 für die Dissociation des Ammoniumsulfhydrats galten.

Eine Anwendung vorstehender Gleichungen hat eine von R. Behrend [1]) durchgeführte Untersuchung geliefert. Bringt man in Alkohol Anthracen und Pikrinsäure zusammen, so bildet sich nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH = (C_{14}H_{10}) \cdot (C_6H_2[NO_2]_3OH)$$

Anthracenpikrat, wie aus einer deutlichen Rothfärbung der Lösung auch dem Auge sichtbar wird; doch bildet sich die Verbindung nur zum kleinen Theile, d. h. sie ist in der Lösung weitgehend dissociirt.

Es wurde nun zunächst die Löslichkeit des Anthracens und der Pikrinsäure bestimmt, die sich zu 0,176 bezw. 7,452 g in 100 Theilen Lösung bei 25° ergaben. Sodann wurden eine Reihe Lösungen wechselnder Zusammensetzung analysirt, welche theils Anthracen, theils Anthracenpikrat als Bodenkörper enthielten; die Resultate dieser Bestimmungen enthält nachfolgende Tabelle:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Anthracen $a$ | 0,190 | 0,206 | 0,215 | 0,228 | 0,236 | 0,202 | 0,180 | 0,162 | 0,151 | 0,149 |
| Pikrinsäure $p$ | 1,017 | 2,071 | 2,673 | 3,233 | 3,469 | 3,994 | 5,087 | 5,843 | 6,727 | 7,511 |
| Anthracen diss. $u_1$ | 0,176 | 0,176 | 0,176 | 0,176 | 0,183 | 0,149 | 0,127 | 0,109 | 0,098 | 0,096 |
| Pikrinsäure diss. $u_2$ | 0,999 | 2,032 | 2,623 | 3,166 | 3,401 | 3,926 | 5,019 | 5,775 | 6,659 | 7,443 |
| Pikrat $u$ | 0,032 | 0,069 | 0,089 | 0,119 | 0,121 | 0,121 | 0,121 | 0,121 | 0,121 | 0,121 |
| $\frac{u_1 \cdot u_2}{u}$ | 5,5 | 5,2 | 5,2 | 4,7 | 5,1 | 4,8 | 5,3 | 5,2 | 5,4 | 5,9 |

$a$ und $p$ sind die Mengen beider Komponenten, die theils in freiem Zustande, theils gebunden an die andere Komponente in Lösung sich befanden. In Lösung 1—4 war Anthracen, in Lösung 6—9 Anthracenpikrat, Bodenkörper; 5 war an beiden Körpern, 10 an Pikrat und Pikrinsäure gesättigt.

Lösungen 1—4 enthalten sämmtlich mehr Anthracen, als der Löslichkeit des Anthracens (0,176) entspricht; der Ueberschuss muss in der Form des Pikrats in Lösung sein, welche Menge in der fünften Reihe berechnet ist. Subtrahirt man die in der Form von Pikrat vorhandene (dem erwähnten Ueberschuss äquivalente) Pikrinsäuremenge von $p$, so resultiren die in der vierten Horizontalreihe berechneten Werthe von $u_2$.

[1]) Zeitschr. phys. Chem. **15.** 183 (1894).

Lösung 5 ist sowohl an Anthracen wie an Pikrat gesättigt; die hierin vorhandene Pikratmenge, die also 0,236 — 0,176 = 0,060 g Anthracen äquivalent ist und daher $0{,}060 \dfrac{229+178}{178} = 0{,}137$ (229 und 178 die Molekulargewichte von Pikrinsäure und Anthracen) beträgt, giebt die Menge nicht dissociirten Pikrats, die in allen Lösungen vorhanden sein muss, welche festes Pikrat als Bodenkörper enthalten. Dieselbe Grösse können wir aber auch aus Lösung 10 berechnen, die an Pikrinsäure und Pikrat gesättigt ist und 7,511 — 7,452 = 0,059 Pikrinsäure mehr enthält, als der Löslichkeit der Pikrinsäure entspricht. Auch diese Menge kann nur als Pikrat vorhanden sein und wir finden so für die Menge nicht dissociirten Pikrats $0{,}059 \dfrac{229+178}{229} = 0{,}105$. Das Mittel beider Bestimmungen (0,137 und 0,105) beträgt 0,121, welche Grösse wir als $u$ in den Lösungen 5—10 verzeichnet finden, die Pikrat als Bodenkörper enthalten. $u_1$ berechnet sich für diese Lösungen natürlich einfach in der Weise, dass man von der insgesammt vorhandenen Menge Anthracen die als Pikrat vorhandene, $u$ äquivalente Menge Anthracen abzieht, und ebenso ergiebt sich $u_2$.

Die Theorie verlangt für alle Lösungen die Gültigkeit der Gleichung

$$K = \frac{u_1 u_2}{u};$$

in der That ist dieser Ausdruck konstant, soweit es die Beobachtungsfehler gestatten. Für die Lösungen 5—10 ist wegen Konstanz von $u$

$$u_1 u_2 = \text{konst.},$$

für die Lösungen 1—5 wegen Konstanz von $u_1$

$$\frac{u_2}{u} = \text{konst.}$$

Dampfen wir eine alkoholische Lösung ein, die Anthracen und Pikrinsäure enthält, so wird je nach dem Mengenverhältniss Anthracen, Pikrat oder Pikrinsäure ausfallen und zwar wird diejenige Molekülgattung in fester Form sich abscheiden, deren Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Nehmen wir etwa an, die Lösung enthielte beide Komponenten in ungefähr äquivalenter Menge; dann wird beim Eindampfen der Lösung zunächst Anthracen sich abscheiden und erst, wenn beim fortgesetzten Einengen die Menge der Pikrinsäure $\dfrac{3{,}469}{0{,}236}$ mal so gross, wie die des Anthracens geworden ist, fällt Pikrat aus.

Wenn gleichzeitig Anthracen und Pikrat am Boden liegen, so ist sowohl $u_1$ wie $u$, also auch $u_2$ konstant, d. h. es bleibt beim weiteren Eindampfen die Lösung ungeändert. Dabei wird aber die Koncentration der im Ueberschuss vorhandenen Pikrinsäure zunächst erhöht; es muss also Anthracen in Lösung gehen, um mit Pikrinsäure als Pikrat auszufallen und es nimmt daher beim Eindampfen die aus-

geschiedene Anthracenmenge immer mehr ab, bis sie schliesslich ganz verschwindet. Dann haben wir als Bodenkörper allein Pikrat und wir kommen in das Gebiet der Lösungen 6—9. Schliesslich wird bei immer fortgesetztem Einengen der Lösung die überschüssig vorhandene Pikrinsäure die Koncentration der Sättigung erreichen und demgemäss bei konstant erhaltener Zusammensetzung der Lösung (der Bodenkörper wegen $u$ und $u_2$, demgemäss auch $u_1$ konstant) ein Gemenge von Pikrat und Pikrinsäure ausfallen.

Wenn man die Löslichkeiten der einzelnen Molekülgattungen und das Gleichgewicht in der Lösung kennt, so hat man es also innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, eine beliebige Molekülgattung auskrystallisiren zu lassen und so in reiner Form zu erhalten. So muss man, um Anthracenpikrat aus alkoholischer Lösung zu gewinnen, eine Lösung mit einem grossen Ueberschuss an Pikrinsäure zur Krystallisation bringen.

Würde die Löslichkeit der Pikrinsäure weniger als 3,401 betragen, so würde es offenbar (wenn Uebersättigungen ausgeschlossen sind) gar nicht möglich sein, das Pikrat auszukrystallisiren. Man sieht also, dass sich keineswegs alle in Lösung vorhandenen Verbindungen nothwendig auch durch Krystallisation gewinnen und so in ihrer Zusammensetzung erkennen lassen; wohl aber wird es möglich sein, sie durch ein sachgemässes Studium des chemischen Gleichgewichts zu ermitteln.

Behandelt man das Pikrat mit Alkohol, so geht es nach den Zahlen obiger Tabelle so weitgehend in Lösung, dass die Koncentration des durch Dissociation gebildeten Anthracens den Werth der Sättigung übersteigt, d. h. es fällt festes Anthracen aus, die Verbindung wird also durch Alkohol zersetzt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Krystallisation und Auflösung von Doppelsalzen; nur kommt hier noch hinzu, dass bei wässerigen Lösungen die Komponenten meistens weitgehend elektrolytisch gespalten sind [1]).

**Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen.** Wir können nunmehr einen Schritt weiter gehen und den Fall betrachten, dass mehrere Phasen von variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommen, die im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande sich befinden können.

Der Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen einer verdünnten Lösung nicht merklich flüchtiger Stoffe und dem Dampfe, welchen sie entsendet, herstellt, ist durch die Dampfdruckformel völlig bestimmt, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, gleich dem Verhältniss der Zahl gelöster Moleküle zu derjenigen des Lösungsmittels ist (S. 149). Für koncentrirte Lösungen ist dies Gesetz wenigstens zur ersten Orientirung geeignet.

---

[1]) Vgl. hierüber die eingehenden Arbeiten van't Hoff's: „Bildung und Spaltung von Doppelsalzen." Leipzig 1897.

Im Sinne der kinetischen Betrachtungsweise chemischer Gleichgewichte haben wir auch dieses als ein dynamisches aufzufassen; bei Koexistenz einer wässerigen Lösung und Wasserdampf z. B. werden also in jedem Augenblick aus jedem Oberflächenstück einer Lösung ebenso viel Wassermoleküle herausfahren, wie sich durch Kondensation niederschlagen.

Wir wollen jetzt den entgegengesetzten extremen Fall betrachten, dass aus der Lösung nur oder wenigstens überwiegend der gelöste Stoff verdampft, dass also ihr Dampfdruck von letzterem ausgeübt wird und der von der Lösung entsandte Dampf fast ausschliesslich aus den Molekülen des gelösten Stoffes besteht. Wenn der gelöste Stoff als solcher und im Gaszustande bei gleicher Koncentration unter gleichem osmotischen bezw. Gasdruck steht oder mit anderen Worten bei der Verdampfung seinen Molekularzustand nicht ändert, so muss nach S. 153 Proportionalität zwischen den Koncentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen des betrachteten Systems stattfinden; es gilt unter diesen Umständen Henry's Absorptionsgesetz. Bezeichnet also $\pi$ den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und $p$ den Gasdruck, unter welchem er in dem mit der Lösung in Berührung befindlichen Dampfraume vorhanden ist, so ist bei konstanter Temperatur

$$\pi = Lp$$

oder

$$c = LC,$$

wenn wir mit $c$ und $C$ die Koncentrationen in beiden Phasen bezeichnen. Den Proportionalitätsfaktor $L$ bezeichnen wir als Löslichkeitskoefficienten des betreffenden Stoffes; er steht mit dem Absorptionskoefficienten, unter welchen man nach Bunsen[1]) das von der Volumeinheit des Lösungsmittels bei 760 mm Druck absorbirte Gasvolum (bei $0^0$ und unter 760 mm Druck gedacht) versteht, in der einfachen Beziehung, dass er aus letzterem durch Multiplikation mit $(1 + 0{,}00366\,t)$ erhalten wird, wenn $t$ die Versuchstemperatur bezeichnet.

Die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Gasdruck lässt sich leicht molekulartheoretisch verstehen; wenn die Lösung mit dem Dampfraume im Gleichgewichte sich befindet, so werden in jedem Augenblicke ebenso viel Moleküle des gelösten Stoffes aus der Lösung herausfahren, wie aus dem Gasraume sich niederschlagen; da nun aber die Menge sowohl der verdampfenden wie der sich niederschlagenden Moleküle ihrer Anzahl, also den Koncentrationen in der Lösung und im Dampfraum proportional sein muss, so wird auch zwischen letzteren beiden Proportionalität stattfinden. Man sieht so auch, wie die Gleichheit der Molekulargrösse in Lösung und im Gasraum eine nothwendige Bedingung für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes bildet, weil andernfalls die Anzahl der herausfahrenden und sich niederschla-

[1]) Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.

enden Moleküle den Koncentrationen nicht proportional sein könnte. ind verschiedene auf einander nicht einwirkende Molekülgattungen ugegen, so findet natürlich auch keine gegenseitige Beeinflussung tatt, d. h. von einem Gemische verschiedener Gase löst sich jedes inzelne so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären (Absorptions-esetz von Dalton).

**Vertheilungssatz.** Aber auch der Fall, dass mehrere, mit ein-nder im chemischen Umsatze befindliche Molekülgattungen gleichzeitig us einem beliebigen Lösungsmittel verdampfen, lässt sich mittels einer inetischen Betrachtungsweise auf den obigen Fall zurückführen. Die-elbe Ueberlegung nämlich, welche wir soeben für nur eine Molekül-attung angestellt haben, lässt sich unverändert auf jede einzelne über-ragen, welche an dem chemischen Gleichgewichtszustande partizipirt, ler sich in der Lösung und in dem damit in Berührung befindlichen )ampfraume hergestellt hat; denn, damit Gleichgewicht vorhanden sei, st es offenbar nothwendig, dass von jeder einzelnen Molekülgattung benso viel Moleküle aus der flüssigen in die gasförmige Phase ein-reten, wie umgekehrt, weil ja andernfalls das Gleichgewicht fort-während gestört werden würde. Wir gelangen zu dem Resultate, dass ei gegebener Temperatur für jede Molekülgattung ein kon-tantes Theilungsverhältniss zwischen einem Lösungsmittel ınd dem Dampfraum stattfindet, unabhängig von der Gegen-vart anderer Molekülgattungen, gleichgültig ob sie mit ener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht[1].

**Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen.** Dieser strenggenommen allein vorkommende Fall erledigt sich lurch Kombination der soeben mitgetheilten Gesetze; es ergiebt sich so:

1. Der Partialdruck des Lösungsmittels in dem mit der Lösung m Gleichgewichte befindlichen Dampfe ist gleich dem Dampfdruck $p$ les reinen Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur, vermindert ım die Erniedrigung durch die gelösten Stoffe, welche sich nach der an't Hoff'schen Dampfdruckformel zu

$$p \frac{n}{N+n}$$

erechnet, worin $n$ die Gesammtzahl gelöster Moleküle bedeutet, die uf $N$ Moleküle des Lösungsmittels kommen.

2. Die Dampftensionen $p_1$, $p_2$ . . der gelösten Stoffe lassen sich ach den Formeln

$$p_1 = \frac{\pi_1}{L_1},\ p_2 = \frac{\pi_2}{L_2} \dots$$

erechnen, wenn $\pi_1$, $\pi_2$ . . die osmotischen Partialdrucke der einzelnen n Lösung befindlichen Molekülgattungen und $L_1$, $L_2$ . . ihre Löslich-

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891); vgl. auch Aulich, bid. 8. 105.

keitskoefficienten bedeuten. Die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen im Dampfraum sind also den Koncentrationen in der Lösung proportional. Wenn mit Aenderung der Koncentrationen weder in der Lösung noch im Gaszustande eine Aenderung des Molekularzustandes (Dissociation oder sonstige Reaktion zwischen den gelösten und verdampfenden Stoffen) verbunden ist, so wird auch der Gesammtdruck der gelösten Stoffe im gesättigten Dampfe proportional der Koncentration in der Lösung sein; aber dies hört auf, wenn eine mit Aenderung der Molekülzahl verbundene Verschiebung des zwischen den gelösten Stoffen bestehenden Gleichgewichts bei Aenderung der Koncentration vor sich geht.

Zur Prüfung dieser Forderungen meiner Theorie habe ich das Gleichgewicht zwischen Lösungen von Essigsäure in Benzol und ihrem gesättigten Dampfe untersucht. Essigsäure ist in Lösung sowohl wie als Dampf ein Gemisch von Molekülen der Grösse ($CH_3COOH$) und $(CH_3COOH)_2$, und da der Dissociationszustand mit der Koncentration sich ändert, so war zu erwarten, dass für den Dampf der Essigsäure Henry's Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen des Partialdruckes des Essigsäuredampfes geschahen durch Bestimmung der Siedepunktsänderungen, welche durch Zusatz von Essigsäure zum Benzol hervorgerufen wurden und durch Beckmann's Apparat sich scharf messen liessen. Aus dem Unterschiede zwischen den beobachteten und nach der Dampfdruckformel berechneten Aenderungen des Siedepunktes lässt sich der gesuchte Partialdruck ableiten. In der folgenden Tabelle bedeuten $m$ die Anzahl g gelöster Essigsäure auf 100 g Benzol, $x$ den Dissociationsgrad derselben in der Lösung, wie er sich für verdünnte Lösungen den Siedepunktsbestimmungen verwandter nicht flüchtiger Säuren entnehmen und für die verschiedenen Koncentrationen nach der Gleichung der Dissociationsisotherme (S. 426)

$$\frac{m x^2}{1 - x} = \text{konst.}$$

berechnen lässt. $p$ ist der aus den Siedepunktsänderungen abgeleitete, in mm Hg ausgedrückte Partialdruck des Essigsäuredampfes.

| $m$ | $x$ | $p$ beob. | $p$ ber. | $\Delta$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,150 | 0,20 | 2,4 | 2,6 | 2,24 | 0,87 |
| 0,663 | 0,10 | 6,6 | 6,5 | 2,44 | 0,70 |
| 1,64 | 0,065 | 11,8 | 11,6 | 2,61 | 0,60 |
| 1,87 | 0,061 | 12,9 | 12,6 | 2,63 | 0,58 |
| 2,60 | 0,055 | 16,1 | 15,7 | 2,71 | 0,54 |
| 4,13 | 0,042 | 21,8 | 21,4 | 2,81 | 0,48 |
| 5,00 | 0,038 | 23,6 | 23,9 | 2,83 | 0,47 |
| 6,83 | 0,033 | 31,4 | 31,1 | 2,96 | 0,40 |
| 7,53 | 0,031 | 33,5 | 33,4 | 2,99 | 0,38 |
| 8,42 | 0,029 | 36,4 | 36,5 | 3,02 | 0,36 |

Von Proportionalität zwischen $m$ und $p$, wie es das Henry'sche setz in der gewöhnlichen Fassung verlangen würde, ist nicht die de; wohl aber gilt dasselbe für die beiden einzelnen Molekülgattungen, s doppelte und das einfache Molekül, welche den Essigsäuredampf den, wie folgende Rechnung zeigt.

In Lösung ist die Zahl der normalen Moleküle dem Werthe n $mx$ oder auch von $\sqrt{m(1-x)}$ proportional. Für den Gaszustand rechnet sich der Dissociationsgrad $\alpha$ aus der Dampfdichte $\Delta$ der sigsäure zu

$$\alpha = \frac{4{,}146 - \Delta}{\Delta},$$

orin 4,146 der dem Werthe $\alpha = o$ entsprechende Grenzwerth der mpfdichte der Essigsäure darstellt. Die der Beobachtungstemperatur iedepunkt des Benzols $= 80^0$) entsprechenden Dampfdichten $\Delta$ sind der fünften Kolumne aus der Gleichung der Dissociationsisotherme . 410)

$$\frac{\Delta - 2{,}073}{(4{,}146 - \Delta)^2 p} = K$$

rechnet, worin nach Gibbs[1]) bei $80^0$ $K = 0{,}0201$ zu setzen ist. Da n die Anzahl normaler Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes oportional ist dem Produkte aus der in der Volumeinheit befindlichen isse des Essigsäuredampfes und seinem Dissociationsgrade, also dem isdruck

$$\Delta p \alpha = \Delta p \frac{4{,}146 - \Delta}{\Delta} = p(4{,}146 - \Delta),$$

muss Proportionalität zwischen den Werthen von

$$\sqrt{m(1-x)} \quad \text{und} \quad p(4{,}146 - \Delta)$$

stehen. Thatsächlich finden wir denn auch, dass die in der vierten olumne nach der Formel

$$p = 14{,}4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4{,}146 - \Delta} \text{ mm Hg}$$

rechneten Werthe von $p$ mit dem Ergebniss der Beobachtung in ausgezeichneter Weise übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor 14,4 tspricht dem Löslichkeitskoefficienten der $CH_3COOH$-Moleküle. Aehnhe Resultate lieferte die Messung der Tensionen ätherischer Lösungen n Wasser, welcher Stoff ähnlich wie Essigsäure Neigung zur Bildung n Doppelmolekeln $(H_2O)_2$ zeigt.

**Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.** Viele Flüssigiten haben die Eigenschaft, sich gegenseitig nur theilweise zu lösen, e z. B. Wasser und Aether. Jeder Temperatur entspricht eine ganz stimmte Löslichkeit der einen in der anderen und umgekehrt. Der

[1]) Sil. Journ. 18. 371 (1879).

Zusammenhang zwischen diesen beiden gegenseitigen Löslichkeiten ist noch nicht klargestellt; man kennt hierüber nur wenige empirische Thatsachen. Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so steigen bisweilen die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur; es kann dann vorkommen, wie es bei Wasser und Phenol [1]) der Fall ist, dass die Zusammensetzung der beiden Lösungen sich immer mehr nähert, bis sie die gleiche wird, d. h. vollkommene Mischbarkeit eintritt, eine an die „kritische Temperatur“ erinnernde Erscheinung. Bisweilen nehmen beide Löslichkeiten mit zunehmender Temperatur ab, oder schliesslich die eine steigt, die andere fällt mit der Temperatur, wie es bei Wasser und Aether der Fall ist; erwärmt man nämlich mit Aether gesättigtes Wasser oder kühlt mit Wasser gesättigten Aether ab, so beobachtet man in beiden Fällen eine Trübung der ursprünglich klaren Flüssigkeit, woraus hervorgeht, dass die Löslichkeit des Aethers in Wasser mit der Temperatur abnimmt und diejenige des Wassers im Aether umgekehrt mit ihr ansteigt.

Zwei sich gegenseitig beschränkt lösende Flüssigkeiten sind mit einander im Gleichgewichte, wenn sie sich gegenseitig bis zur Sättigung gelöst haben. Daraus folgt, dass der von jeder der beiden Schichten entsandte gesättigte Dampf gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung besitzt. Denn da die beiden Schichten des Gemisches mit einander im Gleichgewichte sind, muss es auch ihr gesättigter Dampf sein, weil anderenfalls das Gleichgewicht gestört werden würde, indem ein Destillationsprozess die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert. Diese Forderung der Theorie ist von Konowalow (S. 111) experimentell bestätigt worden. Der Partialdruck jedes einzelnen der beiden Bestandtheile muss ferner immer kleiner sein, als dem Dampfdrucke der beiden reinen Lösungsmittel entspricht, weil eben jedes der beiden letzteren durch Auflösung des anderen eine Erniedrigung seiner Tension erfahren hat. Die Grösse dieser Erniedrigungen hängt natürlich von den Molekulargewichten und den gegenseitigen Löslichkeiten ab; sie sind sehr klein, wenn letztere nur eine minimale ist, wie es z. B. bei Wasser und Schwefelkohlenstoff der Fall ist, und es ist in solchen Fällen der resultirende Dampfdruck einfach gleich der Summe der beiden Dampfdrucke, welche den beiden Flüssigkeiten für sich zukommen.

Wird in einer der beiden sich gegenseitig nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten ein dritter Stoff aufgelöst, so nimmt die Löslichkeit jener gegenüber der anderen nach Maassgabe des früher mitgetheilten Löslichkeitsgesetzes ab. (Vergl. S. 140.)

**Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.** Die Gesetze, welche wir für die Verdampfung eines in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. die Vertheilung eines Stoffes zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase oben ermittelten, lassen sich nun ohne wei-

[1]) Alexejew, Wied. Ann. 28. 305 (1886).

s auch auf die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen isen übertragen, auf welches Gleichgewicht die früher angestellte rachtung ja unverändert Anwendung findet. Indem wir unter eilungskoefficienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das hältniss der räumlichen Koncentrationen verstehen, mit welchen er in diesen beiden Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtstandes vorhanden ist, gelangen wir durch einfache Uebertragung der 451 entwickelten Gesetze zu den folgenden Resultaten:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche lekulargewicht, so ist der Theilungskoefficient bei gegebener Tempeur konstant. (Vergl. auch S. 154.)

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe vertheilt sich jede einne Molekülgattung so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen lekularzustande, sondern ist er in Dissociation begriffen, so gilt z 1 für jede der bei der Dissociation entstandenen Molekülgattungen, s auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergiebt. —

So vertheilt sich Bernsteinsäure zwischen Aether und Wasser mit istantem Theilungskoefficienten:

| $c_1$ | $c_2$ | $\frac{c_1}{c_2}$ |
|---|---|---|
| 0,024 | 0,0046 | 5,2 |
| 0,070 | 0,013 | 5,2 |
| 0,121 | 0,022 | 5,4 |

und $c_2$ Anzahl g Säure in 10 ccm Wasser bezw. Aether); dies r vorherzusehen, weil Bernsteinsäure in Wasser (abgesehen von der ır geringfügigen elektrolytischen Dissociation) und in Aether die rmale Molekulargrösse besitzt, und Aehnliches fanden Berthelot l Jungfleisch[1]) in ähnlichen Fällen. Auf ein ganz anderes Verten aber stiess ich[2]), wie erwartet, als ich die Vertheilung von offen untersuchte, die in den beiden Lösungsmitteln verschiedenen lekularzustand besitzen. So betrugen für Benzoesäure die Koncentionen $c_1$ und $c_2$ (Anzahl g in 10 ccm) in Wasser und Benzol:

| $c_1$ | $c_2$ | $\frac{c_1}{c_2}$ | $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ |
|---|---|---|---|
| 0,0150 | 0,242 | 0,062 | 0,0305 |
| 0,0195 | 0,412 | 0,048 | 0,0304 |
| 0,0289 | 0,970 | 0,030 | 0,0293 |

[1]) Ann. chim. phys. [4] **26.** 396 (1872); Berthelot, ibid. 408.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 110 (1891).

Von einer Konstanz von $\frac{c_1}{c_2}$ ist hier nicht die Rede, weil die Säure in Wasser (wiederum von der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissociation abgesehen) normale Molekulargrösse besitzt, in Benzol aber vorwiegend aus Doppelmolekülen besteht. Die Zahl der normalen Moleküle in letzterem Lösungsmittel ist nun aber nach den Dissociationsgesetzen der Quadratwurzel aus der Koncentration proportional; der Theilungssatz verlangt also Proportionalität zwischen $c_1$ und $\sqrt{c_2}$. Thatsächlich ist der in der letzten Kolumne verzeichnete Ausdruck $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ gut konstant.

Bei sehr grossen Verdünnungen hört die Konstanz auf, weil hier die Benzoesäure in Benzol immer reichlicher sich in Einzelmoleküle spaltet; aus der Aenderung von $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$ konnte ich den Dissociationsgrad berechnen und so nachweisen, dass die Gleichung der Dissociationsisotherme auch für den Zerfall der Doppelmoleküle in Lösung gilt (S. 426); mit grösster Genauigkeit hat dann später Hendrixson[1]) derartige Messungen angestellt, die eine ausgezeichnete Bestätigung der Theorie erbrachten. Die folgende Tabelle bezieht sich auf die Vertheilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol bei 10°; $c_1$ ist die Anzahl g Benzoesäure, die in der wässerigen Phase auf 200 g Wasser kommen, $c_2$ die entsprechende Grösse für die Benzolphase; $\alpha$ ist der Grad der elektrolytischen Dissociation in Wasser (vgl. nachfolgendes Kapitel), $c(1-\alpha)$ demgemäss die Menge von in normalem Zustande befindlicher Benzoesäure der wässerigen Phase. Setzt man den Theilungskoefficienten der normalen Moleküle $k = 0{,}700$, so folgt die Menge normaler Moleküle in der Benzolphase

$$m = \frac{c_1(1-\alpha)}{0{,}700};$$

die Menge Doppelmoleküle in der Benzolphase ist dann natürlich $c_2 - m$. Zur Prüfung der Theorie ist in der letzten Kolumne die Dissociationskonstante

$$K = \frac{m^2}{c_2 - m}$$

berechnet, die sich in der That innerhalb der Beobachtungsfehler konstant ergiebt; hierdurch ist dann gleichzeitig bewiesen, dass für die Dissociation der Doppelmoleküle in die einfachen die Gleichung der Dissociationsisotherme gilt, und dass die einfachen Moleküle (und ebenso die Doppelmoleküle) einen von Koncentration und Dissociationsgrad unabhängigen Theilungskoefficienten besitzen.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 73 (1897).

| $c_1$ | $c_2$ | $\alpha$ | $c_1(1-\alpha)$ | $m$ | $c_2 - m$ | $\frac{m^2}{c_2 - m}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0429 | 0,1449 | 0,169 | 0,0357 | 0,0510 | 0,0939 | 0,0277 |
| 0,0562 | 0,2380 | 0,149 | 0,0474 | 0,0677 | 0,1703 | 0,0269 |
| 0,0823 | 0,4726 | 0,125 | 0,0720 | 0,1029 | 0,3697 | 0,0286 |
| 0,1124 | 0,8843 | 0,104 | 0,1007 | 0,1439 | 0,7404 | 0,0279 |
| 0,1780 | 2,1777 | 0,0866 | 0,1626 | 0,2323 | 1,9454 | 0,0277 |
| 0,2430 | 4,0544 | 0,0747 | 0,2249 | 0,3213 | 3,7331 | 0,0276 |
| 0,2817 | 5,4851 | 0,0695 | 0,2621 | 0,3743 | 5,1108 | 0,0274 |
| | | | | | Mittel $K =$ | 0,0277 |

Bei 40° ergab sich auf gleichem Wege

$$k = 0{,}477 \qquad K = 0{,}122.$$

**Anwendung des Vertheilungssatzes zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte.** Genau wie wir S. 447 die Löslichkeit zur Bestimmung der Mengenverhältnisse benutzten, in denen die einzelnen Molekülgattungen am Gleichgewicht theilnehmen, so können wir zum gleichen Zweck uns auch der Vertheilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln bedienen. Im Grunde ist dies ja bereits in der Tabelle des vorstehenden Abschnitts geschehen; die nachfolgenden beiden Beispiele, die die Anwendung dieser Methode auch auf komplizirtere Fälle veranschaulichen sollen, werden erkennen lassen, dass die Anwendung des Vertheilungssatzes vor der Anwendung des Princips der konstanten Löslichkeit sogar noch den Vortheil bietet, dass wir in letzterem Falle an eine bestimmte Koncentration, nämlich die der Sättigung, gebunden sind, nicht aber im ersteren.

1. Brom vertheilt sich zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit konstantem Theilungskoefficienten, entsprechend dem Umstande, dass es in beiden Lösungsmitteln die Molekulargrösse $Br_2$ besitzt. Fügt man Bromkalium zum Wasser, so findet man, dass eine erheblich grössere Menge Brom in die wässerige Schicht übergeht. Diese Menge muss zur Bildung einer neuen Molekülgattung verbraucht sein; Roloff[1]), der auf meinen Vorschlag zum ersten Male den Vertheilungssatz zur Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände benutzt hat, konnte so konstatiren, dass sich durch Anlagerung von $Br_2$ an KBr das (elektrolytisch stark dissociirte) Salz $KBr_3$ bildet.

2. Der Vertheilungskoefficient des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff variirt mit der Koncentration nicht unwesentlich. Es rührt dies daher, dass, wie A. A. Jakowkin[2]) zeigte, das Chlor auf Wasser im Sinne der Gleichung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 341 (1894). — Die entsprechende Untersuchung über die Bildung des Kaliumtrijodids hat A. A. Jakowkin ausgeführt; vgl. ibid. **20.** 19 (1896).

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 518 (1897).

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

einwirkt. Führt man die Rechnung für das nicht umgesetzte Chlor durch, so ergiebt sich ein konstanter Theilungskoefficient; zu berücksichtigen ist dabei die elektrolytische Dissociation der gebildeten Salzsäure.

**Gefrieren und Auskrystallisiren von Lösungen.** Mit dem Vorgange der Verdampfung eines Gemisches, nämlich der Abscheidung eines Theiles desselben in Gasform, ist in vieler Hinsicht das Ausfallen fester Stoffe aus der Lösung zu vergleichen. Man nennt diesen Vorgang Gefrieren einer Lösung, wenn derjenige Bestandtheil, welcher im Gemische vorwiegend vorhanden ist, nämlich das Lösungsmittel, ausfällt, und man nennt ihn Auskrystallisiren, wenn der gelöste Stoff in fester Form sich abscheidet. Gefrieren und Krystallisiren einer Lösung sind also durchaus unter demselben Gesichtspunkte zu betrachtende Vorgänge, und wenn wir keine verdünnte Lösung, wo der eine Bestandtheil im grossen Ueberschuss zugegen ist, sondern ein Gemisch beider Bestandtheile in vergleichbaren Mengen vor uns haben, so werden wir in der That im Zweifel sein, ob wir die Ausscheidung eines der beiden als Ausfrieren oder Auskrystallisiren zu bezeichnen haben.

In Wirklichkeit scheidet nun wahrscheinlich sich weder der eine noch der andere Bestandtheil in absolut reiner Form ab, sondern es krystallisirt vermuthlich immer ein isomorphes Gemenge beider aus, genau so wie strenggenommen jede Lösung ein Dampfgemisch entsendet, welches beide Bestandtheile enthält. Nur lehrt die Erfahrung, dass sehr häufig in dem auskrystallisirten Gemenge der eine Bestandtheil so stark vorwiegt, dass wir von einer Ausscheidung in reiner Form sprechen können. Nach dieser Auffassung sind die beiden oben unterschiedenen Fälle also nur zwei Grenzfälle der in der Natur vorkommenden, und in der That sind Beispiele, wenn auch nicht in grosser Zahl, bekannt, wo aus der Lösung Lösungsmittel und gelöster Stoff als isomorphes Gemenge zur Abscheidung gelangen. (Vgl. S. 169 und 266.)

**Gefrierpunkt verdünnter Lösungen.** Die Erledigung des Falles, dass aus einer verdünnten Lösung das reine Lösungsmittel ausfriert, bietet keine Schwierigkeiten; denn der Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Lösungsmittel und der Lösung ist vollkommen klargelegt durch die bereits früher besprochenen Gesetze (S. 150), die wir in folgender Weise zusammenfassen können:

1. Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt den Gefrierpunkt in allen Fällen.

2. Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Koncentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Blagden), in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung aus einheitlichen (nicht im

Dissociations- oder Polymerisationszustande befindlichen) Molekülen besteht (van't Hoff).

3. Die Gefrierpunktserniedrigung $t$, welche Zusatz eines fremden Stoffes vom Molekulargewichte $M$ hervorbringt, beträgt

$$t = E\frac{m}{M},$$

wenn $m$ g des fremden Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen. $E$, die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung", d. h. die Erniedrigung, welche durch Zusatz einer g-Molekel der fremden Substanz zu 100 g des Lösungsmittels würde hervorgerufen werden, variirt von Lösungsmittel zu Lösungsmittel (Raoult).

4. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung lässt sich aus der Schmelztemperatur $T$ in absoluter Zählung und der Schmelzwärme $r$, ausgedrückt in g-cal. pro g-Substanz, nach der Formel

$$E = \frac{0{,}02\,T^2}{r}$$

theoretisch berechnen (van't Hoff).

Diese Gesetze ermöglichen es, bei bekannter Koncentration der Lösung den Temperaturpunkt durch Rechnung zu finden, wo (unter Atmosphärendruck) Lösung und festes Lösungsmittel neben einander beständig sind. Der Einfluss des Druckes auf den Gefrierpunkt einer Lösung ist noch nicht experimentell untersucht, aber man kann vorhersehen, dass die Gefrierpunktserniedrigungen, welche das Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, vom äusseren Drucke so gut wie unabhängig sind. Die aufgeführten Gesetze gelten nur für verdünnte Lösungen streng und können bei koncentrirteren (z. B. 10—20%igen) nur mehr zur annähernden Orientirung dienen.

**Auskrystallisiren des gelösten Stoffes.** Von dem Gleichgewichtszustande, um den es sich hier handelt, wenn der gelöste Stoff rein ausfällt, war bereits oben die Rede (S. 458). Hier sei nur noch im Anschluss an den vorstehenden Abschnitt auf den neuen Gesichtspunkt hingewiesen, den wir von ihm gewonnen haben. Wir können hiernach z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässerigen Lösung so auffassen, dass der Gefrierpunkt des festen Salzes durch die Gegenwart des Wassers bis zu der Temperatur der gesättigten Lösung erniedrigt wurde. Während wir also einerseits mit gutem Rechte den Vorgang der Auflösung mit demjenigen der Verdampfung in Parallele setzen konnten, so steht er andrerseits in unleugbarer Analogie zum Schmelzen eines festen Lösungsmittels bei Gegenwart seiner Lösung.

**Die sogenannten Kryohydrate.** Kühlt man eine mit festem Salze in Berührung befindliche wässerige Lösung hinreichend ab, so gelangt man schliesslich zum Gefrierpunkte der gesättigten Lösung,

woselbst mit der Abscheidung von Eis eine Abscheidung des in Lösung befindlichen Salzes verbunden sein muss; in diesem Temperaturpunkte, welcher also bestimmt ist durch den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des betreffenden Salzes mit derjenigen Kurve, welche die Abhängigkeit des Gefrierpunktes der Lösung von ihrer Koncentration darstellt, fällt ein mechanisches (kein isomorphes) Gemenge (eutektisches Gemisch S. 125) von Eis und festem Salze gerade in dem Verhältnisse aus, welches der Koncentration der gesättigten Lösung entspricht. Eine derartige Lösung ändert bei theilweisem Gefrieren ihre Zusammensetzung nicht und muss daher einen konstanten, d. h. einen von der ausgefrorenen Menge unabhängigen Gefrierpunkt besitzen [1]).

**Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen.** Den allgemeinsten Fall, dass aus der Lösung ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe auskrystallisirt, repräsentirt uns ein System, in welchem eine feste und eine flüssige Lösung sich im Gleichgewichte befindet. Nach den von van't Hoff durch seine „Theorie der festen Lösungen" (S. 167) erbrachten Gesichtspunkten beansprucht das Studium derartiger Gleichgewichtszustände ganz hervorragendes Interesse, weil man auf diesem Wege vielleicht am einfachsten zu einem Einblick in die Molekulargrösse und somit in die Molekularstruktur fester, speziell krystallisirter Stoffe wird gelangen können.

Entsprechend dem Grade der Mischbarkeit der festen Stoffe (S. 119) sind folgende Fälle des Lösungsgleichgewichts zu unterscheiden:

1. Die beiden Salze [2]) bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen; dann werden bei Krystallisation einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze Mischkrystalle jeder Zusammensetzung sich bilden können.

2. Die Mischungsreihe der beiden festen Salze besitzt eine Lücke; dann sind die beiden inneren Glieder ähnlich mit einander im Gleichgewichte, wie zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten (S. 453) und sie müssen daher genau aus demselben Grunde, aus dem zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten mit Dampf gleicher Zusammensetzung im Gleichgewichte sind, mit der gleichen gesättigten Lösung im Gleichgewichte sein. Dies konnte Roozeboom [3]) in der That bei gemeinschaftlichen Lösungen von Kalium- und Thalliumchlorat experimentell verifiziren. Bringt man mit immer steigenden Mengen von Kaliumchlorat versetzte Lösungen von Thalliumchlorat zur Krystallisation, so erscheinen anfänglich Mischkrystalle, die Thalliumchlorat im Ueber-

[1]) Vgl. von neuerer Litteratur hierzu besonders die Untersuchung von Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **17.** 325 (1895).

[2]) Natürlich ist das oben von den Salzen Gesagte ohne weiteres auf andere Stoffe zu übertragen.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 504 u. 530 (1891).

schusse enthalten. Je grösser die Menge des hinzugesetzten Kaliumsalzes wird, desto grösser ist auch der Gehalt der Mischkrystalle an dieser Substanz, aber sobald letzterer auf 36,3% gestiegen ist, erscheinen gleichzeitig Mischkrystalle, die vom Kaliumsalz 98,0% enthalten, d. h. die gleiche Lösung ist mit diesen beiden inneren Gliedern der Mischungsreihe im Gleichgewichte. Steigert man den Gehalt der Lösung an Kaliumsalz noch weiter, so fallen nur Mischkrystalle aus, die mehr als 98% des Kaliumsalzes enthalten. Die Erscheinungen, die man beim Eindampfen von Lösungen jener beiden Salze beobachtet, stehen also in vollkommener Analogie zu denen, die man bei der Verflüssigung eines Gemisches von z. B. Aether- und Wasserdampf beobachten würde.

3. Befindet sich in der Lücke der Mischungsreihe ein Doppelsalz, so werden aus Lösungen des einen Salzes bei successive wachsendem Zusatz des zweiten Salzes zunächst Mischkrystalle der einen Seite der Mischungsreihe, sodann bei einem bestimmten Koncentrationspunkte Mischkrystalle des inneren Endgliedes und Krystalle des Doppelsalzes gleichzeitig, hierauf wieder während eines gewissen Koncentrationsintervalles das Doppelsalz allein und hierauf wiederum bei einem bestimmten Punkte Doppelsalz und das innere Endglied der zweiten Mischungsreihe gleichzeitig und schliesslich Mischkrystalle dieser Reihe allein ausfallen. Ein Beispiel für diesen Fall bietet die Untersuchung Roozeboom's[1]) über die Krystallisation der Lösungen von Eisenchlorid und Salmiak.

Es lassen sich also sehr mannigfaltige stabile gesättigte Lösungen realisiren und man darf daher von Sättigung einer Lösung immer nur bezüglich ganz bestimmter fester Stoffe sprechen, die zugegen sind.

Auf den Fall, dass eine verdünnte feste Lösung am Gleichgewicht Theil nimmt, sind allen bisherigen Erfahrungen nach die Sätze zu übertragen, welche wir in den vorstehenden Abschnitten über das Gleichgewicht zwischen Phasen variabler Zusammensetzung kennen gelernt haben, die gasförmig sind oder von verdünnten flüssigen Lösungen gebildet werden, und insbesondere dürften die Sätze über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln auch für diesen Fall gelten[2]).

Einer interessanten Anwendung scheinen diese Sätze für die Theorie des Färbeprozesses fähig zu sein; nach O. N. Witt[3]) beruht nämlich die Aufnahme des Farbstoffs seitens der Faser weder in einer grob mechanischen Einlagerung des ersteren, noch in einer chemischen Verbindung zwischen beiden — gegen jede dieser beiden, bisher vielfach verfochtenen Anschauungen lassen sich gewichtige Be-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 145 (1892).

[2]) Vgl. ferner die S. 266 angegebene Litteratur und die Beobachtungen von Muthmann u. Kuntze, Zeitschr. f. Krystallographie **23.** 368 (1896).

[3]) Färber-Zeitung **1.** (1890/91); referirt Zeitschr. physik. Chem. **7.** 93 (1891), ferner Jahrbuch der Chemie I S. 18 (1891) und ausführlicher Chem. Centralbl. **1891,** II 1039.

woselbst mit der Abscheidung von Eis eine Abscheidung de…
befindlichen Salzes verbunden sein muss; in diesem Temp…
welcher also bestimmt ist durch den Schnittpunkt de…
kurve des betreffenden Salzes mit derjenigen Kurve, …
hängigkeit des Gefrierpunktes der Lösung von ihr…
darstellt, fällt ein mechanisches (kein isomorphes) …
tisches Gemisch S. 125) von Eis und festem Sal…
Verhältnisse aus, welches der Koncentration de…
entspricht. Eine derartige Lösung ändert bei …
ihre Zusammensetzung nicht und muss daher …
einen von der ausgefrorenen Menge unab…
besitzen [1]).

**Gleichgewicht zwischen flüssigen** …
allgemeinsten Fall, dass aus der Lösung …
Lösungsmittel und gelöstem Stoffe a…
ein System, in welchem eine feste u…
Gleichgewichte befindet. Nach de…
„Theorie der festen Lösungen“ (S. …
beansprucht das Studium derartige…
vorragendes Interesse, weil man …
fachsten zu einem Einblick in d…
Molekularstruktur fester, spezi…
können.

Entsprechend dem Grad…
(S. 119) sind folgende Fäll…
scheiden:

1. Die beiden Salze [2]) …
hältnissen; dann werden …
Lösung beider Salze Misch…
können.

2. Die Mischungsre…
dann sind die beiden in…
gewichte, wie zwei ge…
sie müssen daher gena…
seitig gesättigte Flüss…
im Gleichgewichte sin…
gewichte sein. Dies …
schaftlichen Lösunge…
verifiziren. Bringt …
chlorat versetzte Lö…
erscheinen anfängl…

[1]) Vgl. von …
Roloff, Zeitschr. …
[2]) Natürlich …
Stoffe zu übertrage…
[3]) Zeitschr. …

…ffs in
…en mehr-
…r Annahme
…ht die Farbe
…it Fuchsin ge-
…d grün. Rhod-
…ber in Lösung;
…liche Fluoreszenz,
…ch in gelöstem Zu-
…ist der Färbeprozess
…ger Lösungen irgend-
…ther, Schwefelkohlen-
…Stoffes zwischen zwei
…endbar auf den Färbe-
…iedene Fasern der gleiche
…rt, lässt sich die bekannte
…die Seite stellen, wonach
…mit verschiedener Farbe in
„adjektiven Färbungen“
…mitwirkende Beize zunächst
…rerseits in Folge chemischer
…direnden Farbstoff in Lösung
…Löslichkeit des Farbstoffs in
…spielen hier übrigens Adsorp-
…Rolle (vgl. S. 170).

…schliesslich noch folgender ganz
…zwischen einer Anzahl von ver-
…beliebigen Lösungsmittel gelösten
…Schema

$$\dots = n_1'A_1' + n_2'A_2' + \dots$$

…vom Körper $A_1$, $n_2$ Moleküle vom
…, $n_1'$ Moleküle vom Körper $A_1'$, $n_2'$
…zu bilden; Gleichgewicht sei ein-
…der einzelnen Molekülgattungen $p_1$
…Koncentrationen in der Lösung $c_1, c_2 \dots$
…liefert die Anwendung des Guldberg-
…chemischen Massenwirkung die beiden

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots} = K \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots} = K' \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

…koefficienten, nur von der Temperatur
…liefert uns eine Anzahl Gleichungen

$$, c_2' = p_2' k_2' \dots \quad (3)$$

itskoefficienten der einzelnen
um nur von der Temperatur

$$\frac{\dots k_2'^{n_2'} \dots}{\dots_1, k_2^{n_2} \dots} \dots \dots \quad (4)$$

ch nun die Löslichkeitskoefficienten
einem beliebigen Lösungsmittel direkt
nntniss dieser ermöglicht, vorherzusagen,
inem beliebigen Lösungsmittel auf ein-
Reaktionsfähigkeit im Gaszustande bekannt
rlich lässt sich die gleiche Relation für die
aufstellen; betheiligen sich feste Stoffe
t deren aktive Masse konstant [1]) und dasselbe
Molekülen, die gleichzeitig die Rolle eines Lö-
S. 430). Somit können wir folgendes allgemeine

r den Gleichgewichtskoefficienten einer
timmten Temperatur in einer beliebigen
bspielenden Reaktion und die Theilungs-
n sämmtlicher Molekülgattungen gegenüber
en Phase, so kennen wir auch den Gleich-
stand in der zweiten Phase bei der gleichen
ur.

Theorem dürfte aus dem Grunde hohe praktische Bedeutung
, weil es uns in den Stand setzt, aus den Theilungskoeffi-
die Reaktionsfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln
m Gaszustande) vorherzusehen, nachdem wir sie in einer einzigen
studirt haben; damit ist das Problem von der „dissociirenden
t“ (S. 429) oder von dem Einfluss des Mediums überhaupt auf das
chere Problem zurückgeführt, die Theilungskoefficienten
tudiren und womöglich die Beziehungen jener zur Natur der be-
enden Substanzen und der betreffenden Phasen, auf die sie sich
ehen, klarzulegen.

**Anwendungen.** Der Dampf, den ein im chemischen Gleichgewicht befind-
s Gemisch von Essigsäure, Alkohol, Wasser, Ester (S. 417) entsendet, muss
falls im chemischen Gleichgewicht sein; es muss also auch für den Dampf
Beziehung bestehen

$$\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Alkohol} \times \text{Säure}} = \text{konst.};$$

Werth der Konstanten wird jedoch in der gasförmigen Phase im allgemeinen
anderer sein, als in der flüssigen. Die experimentelle Prüfung dieses Satzes
nicht ohne Interesse.

---

[1]) Vorausgesetzt, dass dieselben keine Mischkrystalle, Doppelsalze oder der-
hen bilden (S. 460).

denken anführen — sondern in einer **Auflösung des Farbstoffs in der Faser**, d. h. in der Bildung einer festen Lösung. Von den mehrfachen Gründen, welche Witt für die Zulässigkeit dieser Annahme anführt, sind hervorzuheben, dass die gefärbte Faser nicht die Farbe des festen, sondern des gelösten Farbstoffes aufweist; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind z. B. roth und nicht metallglänzend grün. Rhodamin fluoreszirt nicht in festem Zustande, wohl aber in Lösung; mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt nun aber deutliche Fluoreszenz, was entschieden dafür spricht, dass der Farbstoff sich in gelöstem Zustande befindet. Im Sinne dieser Anschauungen ist der Färbeprozess vollkommen vergleichbar dem Ausschütteln wässeriger Lösungen irgendwelcher Stoffe durch ein zweites Lösungsmittel (Aether, Schwefelkohlenstoff), und die Gesetze der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln werden somit unmittelbar anwendbar auf den Färbeprozess. Der Thatsache ferner, dass in verschiedene Fasern der gleiche Farbstoff sich mit verschiedener Farbe einlagert, lässt sich die bekannte Erscheinung als vollständiges Analogon an die Seite stellen, wonach z. B. Jod in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe in Lösung geht. Das Wesen der sogenannten „adjektiven Färbungen" würde nach Witt darin bestehen, dass die mitwirkende Beize zunächst von der Faser gelöst wird und dann ihrerseits in Folge chemischer Einwirkung den in die Faser hineindiffundirenden Farbstoff in Lösung erhält, indem sie so eine Steigerung der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser herbeiführt. — Wahrscheinlich spielen hier übrigens Adsorptionserscheinungen häufig eine wichtige Rolle (vgl. S. 170).

**Allgemeinster Fall.** Es sei schliesslich noch folgender ganz allgemeine Fall behandelt; es finde zwischen einer Anzahl von vergasten und gleichzeitig in einem beliebigen Lösungsmittel gelösten Stoffen eine Reaktion nach dem Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

statt, d. h. es treten $n_1$ Moleküle vom Körper $A_1$, $n_2$ Moleküle vom Körper $A_2$ u. s. w. zusammen, um $n_1'$ Moleküle vom Körper $A_1'$, $n_2'$ Moleküle vom Körper $A_2'$ u. s. w. zu bilden; Gleichgewicht sei eingetreten, wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen $p_1$, $p_2 \ldots$, $p_1'$, $p_2' \ldots$ und ihre Koncentrationen in der Lösung $c_1$, $c_2 \ldots$, $c_1'$, $c_2' \ldots$ betragen. Dann liefert die Anwendung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes der chemischen Massenwirkung die beiden Gleichungen

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots}{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \ldots} = K \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots} = K' \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

worin $K$ und $K'$, die Reaktionskoefficienten, nur von der Temperatur abhängen. Der Vertheilungssatz liefert uns eine Anzahl Gleichungen

$$c_1 = p_1 k_1,\ c_2 = p_2 k_2 \ldots,\ c_1' = p_1' k_1',\ c_2' = p_2' k_2' \ldots \quad . \quad (3)$$

worin $k_1, k_2 \ldots, k_1', k_2' \ldots$ die Löslichkeitskoefficienten der einzelnen Molekülgattungen bedeuten, die wiederum nur von der Temperatur abhängen.

Aus (1) bis (3) erhalten wir

$$K = K' \frac{k_1'^{n_1'} k_2'^{n_2'} \ldots}{k_1^{n_1}, k_2^{n_2} \ldots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In den meisten Fällen lassen sich nun die Löslichkeitskoefficienten einer Molekülgattung gegenüber einem beliebigen Lösungsmittel direkt bestimmen, und es wird bei Kenntniss dieser ermöglicht, vorherzusagen, wie eine Anzahl Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel auf einander einwirken, wenn ihre Reaktionsfähigkeit im Gaszustande bekannt ist, und umgekehrt. Natürlich lässt sich die gleiche Relation für die Vertheilungskoefficienten aufstellen; betheiligen sich feste Stoffe am Gleichgewicht, so ist deren aktive Masse konstant[1]) und dasselbe gilt von reagirenden Molekülen, die gleichzeitig die Rolle eines Lösungsmittels spielen (S. 430). Somit können wir folgendes allgemeine Theorem aufstellen:

Kennen wir den Gleichgewichtskoefficienten einer bei einer bestimmten Temperatur in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die Theilungskoefficienten sämmtlicher Molekülgattungen gegenüber einer zweiten Phase, so kennen wir auch den Gleichgewichtszustand in der zweiten Phase bei der gleichen Temperatur.

Dies Theorem dürfte aus dem Grunde hohe praktische Bedeutung gewinnen, weil es uns in den Stand setzt, aus den Theilungskoefficienten die Reaktionsfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln (oder im Gaszustande) vorherzusehen, nachdem wir sie in einer einzigen Phase studirt haben; damit ist das Problem von der „dissociirenden Kraft" (S. 429) oder von dem Einfluss des Mediums überhaupt auf das einfachere Problem zurückgeführt, die Theilungskoefficienten zu studiren und womöglich die Beziehungen jener zur Natur der betreffenden Substanzen und der betreffenden Phasen, auf die sie sich beziehen, klarzulegen.

**Anwendungen.** Der Dampf, den ein im chemischen Gleichgewicht befindliches Gemisch von Essigsäure, Alkohol, Wasser, Ester (S. 417) entsendet, muss ebenfalls im chemischen Gleichgewicht sein; es muss also auch für den Dampf die Beziehung bestehen

$$\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Alkohol} \times \text{Säure}} = \text{konst.};$$

der Werth der Konstanten wird jedoch in der gasförmigen Phase im allgemeinen ein anderer sein, als in der flüssigen. Die experimentelle Prüfung dieses Satzes wäre nicht ohne Interesse.

---

[1]) Vorausgesetzt, dass dieselben keine Mischkrystalle, Doppelsalze oder dergleichen bilden (S. 460).

Von Kuriloff (Zeitschr. physik. Chem. **25.** 419, 1898) ist das oben aufgestellte allgemeine Theorem zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung gemacht worden, deren Resultate wir jedoch etwas anders berechnen wollen, als vom Autor geschehen. Der erwähnte Forscher bestimmte das Gleichgewicht von festem β-Naphtolpikrat in Berührung einmal mit Wasser und sodann mit Benzol, und ausserdem die Theilungskoefficienten der reagirenden Molekülgattungen, so dass alle Daten zur Prüfung der Theorie vorhanden sind.

Die Bestimmung des Gleichgewichts in Wasser erfolgte durch Löslichkeitsbestimmungen, wie wir es bereits S. 447 am Beispiel des Anthracenpikrats gesehen haben. Es enthielt die Lösung 6,09 freies β-Naphtol und 8,80 freie Pikrinsäure, ausserdem noch 1,20 Pikrat, wenn letztere Substanz als Bodenkörper fungirte. Die Zahlen sind Tausendstel Mole pro Liter. Die Pikrinsäure ist bei diesen Versuchsbedingungen zu 94,6 % elektrolytisch gespalten; das Produkt von freiem Naphtol und freier (nicht dissociirter) Pikrinsäure beträgt also

$$\mu_1 \mu_2 = 6{,}09 \,.\, 8{,}80\,(1 - 0{,}946) = 2{,}89.$$

Ferner sind die Koefficienten der Vertheilung der letzterwähnten beiden Molekülgattungen zwischen Benzol und Wasser 67 für Naphtol und 39 für das nicht elektrolytisch gespaltene Molekül der Pikrinsäure. Somit muss für Benzol der Werth von

$$\mu_1' \mu_2' = \mu_1 \mu_2 \,.\, 67 \,.\, 39 = 7550$$

betragen, und wenn beide Molekülgattungen in äquivalenter Menge vorhanden sind, so beträgt ihre Koncentration

$$c_0 = \sqrt{\mu_1' \cdot \mu_2'} = 86{,}9.$$

Nun ergab sich aber die Löslichkeit des Pikrats in Benzol zu 104,5; die gesättigte Lösung dieser Substanz muss also zum Bruchtheile

$$\frac{c_0}{104{,}5} = 0{,}83$$

gespalten sein, während die Untersuchung des Gleichgewichts mit Hülfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Ueberschuss der einen oder anderen Komponente für den Dissociationsgrad der gesättigten Lösung 0,64 bis 0,85 ergab.

Wir haben also aus der Dissociation der am Pikrat gesättigten wässerigen Lösung und aus den Theilungskoefficienten der Komponenten berechnen können, wie viel an dissociirter Substanz eine an Pikrat gesättigte Lösung in Benzol enthielt.

IV. Kapitel.

## Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen.

**Reaktionsfähigkeit der Ionen.** In den vorhergehenden Kapiteln haben wir die allgemeine Theorie kennen gelernt, die uns über das chemische Gleichgewicht in beliebigen Systemen bezüglich seiner Abhängigkeit vom Mengenverhältniss der reagirenden Bestandtheile unterrichtet. Wir haben uns jedoch bisher noch nicht mit dem Falle beschäftigt, dass die freien Ionen an der Reaktion Theil nehmen, d. h. noch nicht mit den wässerigen Lösungen der Elektrolyte oder kurz gesagt, den Salzlösungen. Theils der Uebersichtlichkeit willen, theils um den Nachweis zu führen, dass die Hypothese der elektrolytischen Dissociation (wenigstens bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse) unabweisbar hinzugezogen werden muss, wenn man das Gesetz der Massenwirkung auch auf die Salzlösungen

übertragen will, habe ich der Behandlung der letzteren ein besonderes Kapitel gewidmet.

Vom Standpunkte der Hypothese der elektrolytischen Dissociation (S. 340) erledigt sich die ganze Frage durch den einfachen Schluss, dass die freien Ionen genau wie jede andere Molekülgattung proportional ihrer Koncentration (aktiven Masse) an einer Reaktion sich betheiligen müssen. Ohne irgend eine neue Hypothese einzuführen, sind wir nunmehr in den Stand gesetzt, das chemische Gleichgewicht zwischen elektrolytisch leitenden Stoffen in genau derselben einfachen Weise zu behandeln, wie die Reaktionen zwischen lauter elektrisch neutralen Molekülgattungen. Und so enthalten denn die nachfolgenden Abschnitte eigentlich nichts prinzipiell Neues; aber sie werden uns viele neue überraschende Anwendungen des Guldberg-Waage'schen Gesetzes bringen, die an Einfachheit und praktischer Bedeutung vielfach die früheren übertreffen werden, weil die Salzlösungen ja von jeher das besondere Interesse der Forschung rege erhielten. Das Verdienst, jenen Gesichtspunkt zur Geltung gebracht zu haben, gebührt Arrhenius.

**Elektrolytische Dissociation.** Wenn eine elektrisch neutrale Molekülgattung $A$ in Ionen zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots$$

so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots,$$

worin $c$ die Koncentration des nicht dissociirten Antheils, $c_1, c_2 \dots$ diejenigen der entstandenen Dissociationsprodukte (Ionen) und $K$ wie immer die Dissociationskonstante bedeutet; natürlich entstehen die Ionen immer in elektrisch äquivalenter Menge. Für einen binären Elektrolyten wird

$$Kc = c_1^2;$$

oder da

$$c = \frac{1 - \alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V}$$

ist, wenn $\alpha$ den Dissociationsgrad und $V$ das Volumen bedeutet, das ein Mol des Elektrolyten enthält, so erhalten wir

$$KV(1 - \alpha) = \alpha^2,$$

woraus sich

$$\alpha = \frac{KV}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{KV}} - 1\right)$$

berechnet.

Zur Bestimmung von $\alpha$ kennen wir bereits zwei Methoden (S. 349), nämlich die Messung des osmotischen Druckes (bezw. Gefrierpunktes etc.) oder die des elektrischen Leitungsvermögens; letztere ist die bei weitem genauere und beruht auf der Formel

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Die obige von Ostwald[1]) zuerst auf die elektrolytische Dissociation angewendete und experimentell geprüfte Formel hat sich an einer sehr grossen Anzahl organischer Säuren auf das beste bestätigen lassen; zum Belege sei eine von van't Hoff und Reicher[2]) mitgetheilte Tabelle angeführt.

Molekulares Leitungsvermögen der Essigsäure bei 14,1°.

| $v$ | $\lambda$ | 100 $\alpha$ beob. | 100 $\alpha$ ber. | |
|---|---|---|---|---|
| 0,994 | 1,27 | 0,402 | 0,42 | |
| 2,02 | 1,94 | 0,614 | 0,60 | |
| 15,9 | 5,26 | 1,66 | 1,67 | |
| 18,9 | 5,63 | 1,78 | 1,78 | $\log K = 5{,}25 - 10$ |
| 1500 | 46,6 | 14,7 | 15,0 | $\lambda\infty = 316$ |
| 3010 | 64,8 | 20,5 | 20,2 | |
| 7480 | 95,1 | 30,1 | 30,5 | |
| 15000 | 129 | 40,8 | 40,1 | |
| [$\infty$ | 316 | 100 | 100] | |

Die Uebereinstimmung zwischen den aus dem Leitungsvermögen bestimmten und nach der theoretischen Formel mittels $K = 0{,}0000178$ berechneten Dissociationsgraden ist eine vorzügliche.

Da für die binäre gewöhnliche und elektrolytische Dissociation die gleiche Form der Dissociationsisotherme gültig ist, so treffen die S. 426 abgeleiteten Sätze auch für letztere zu, insbesondere ist die Koncentration der Ionen (und demgemäss auch das Leitungsvermögen) eines binären Elektrolyten der Quadratwurzel aus der Gesammtkoncentration proportional, wenn derselbe nur sehr wenig gespalten ist.

Bei den stark dissociirten Säuren und Salzen schliesst sich die Formel den beobachteten Werthen nicht an; es ist dies zum Theil vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Bestimmung von $1 - \alpha = \frac{\lambda\infty - \lambda}{\lambda\infty}$ wegen der geringen Verschiedenheit von $\lambda\infty$ und $\lambda$ grosser Unsicherheit ausgesetzt ist; wahrscheinlich aber ist hier aus noch unbekannten Gründen das elektrische Leitungsvermögen kein ganz genaues Maass für den Dissociationsgrad. Die Aufklärung dieses Punktes beansprucht hervorragende Wichtigkeit, hat sich jedoch noch nicht erbringen lassen.

Nach M. Rudolphi (Zeitschr. physik. Chem. **17**, p. 385, 1895) ist bei stark dissociirten Elektrolyten anstatt des Ausdrucks $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ viel besser konstant

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2**. 36 u. 270 (1888). Vgl. auch Planck, Wied. Ann. **34**. 139 (1888).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **2**. 779 (1888).

der Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$, und zwar beträgt sein Werth für analog konstituirte Verbindungen ziemlich gleich viel. Van't Hoff machte wenig später (ibid. **18**, p. 300, 1895) darauf aufmerksam, dass der Ausdruck $\frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$ oder das Quadrat desselben, nämlich $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V}$ ebenfalls sehr gut, ja sogar noch etwas besser konstant ist, als derjenige von Rudolphi. Berücksichtigt man, dass

$$c = \frac{1-\alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V},$$

so ergiebt sich

$$\frac{c_1^3}{c^2} = \text{konst.},$$

d. h. es ist die dritte Potenz der Ionenkoncentration proportional dem Quadrate der nicht dissociirten Moleküle. Wie F. Kohlrausch (ibid. **18**, p. 662, 1895) betont, lässt sich der van't Hoff'sche Ausdruck auch so deuten, dass das Verhältniss der Koncentrationen der unzersetzten Moleküle zu derjenigen der Ionen der Entfernung der nicht dissociirten Moleküle proportional ist.

**Elektrolytische Dissociation und chemische Natur.** Es entsteht nunmehr die Frage, wie die Grösse der elektrolytischen Dissociation von der Natur des betreffenden Elektrolyten abhängt, eine Frage, die um so wichtiger ist, als die Reaktionsfähigkeit in ausgesprochenster Weise von jener Grösse abhängt. Im Folgenden seien daher einige der wichtigsten bisher erkannten Regeln auf diesem Gebiete zusammengestellt, deren Kenntniss uns den Ueberblick über das chemische Gleichgewicht in Salzlösungen ausserordentlich erleichtern wird.

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Koncentrationen gleich stark und zwar, wie die S. 351 mitgetheilten, auf Chlorkalium bezüglichen Zahlen beweisen, sehr weitgehend dissociirt.

2. Hingegen findet man bei den einbasischen Säuren und einsäurigen Basen die allergrössten Unterschiede; Stoffe, wie Essigsäure, Ammoniak etc., sind in ein Zehntel normaler Lösung nur zu wenigen Prozenten, andere, wie Salzsäure, Kali etc., ebenso stark dissociirt wie die oben aufgezählten Salze.

3. Elektrolyte, wie Zinksulfat, Kupfersulfat u. s. w., die ebenfalls durch Dissociation sich in zwei Ionen, jedoch von doppelter elektrischer Ladung, spalten, sind bedeutend weniger (Zink- und Kupfersulfat bei der Koncentration 1 g-Molekel pro Liter z. B. nur zu ca. 25 Prozent) dissociirt (vgl. auch S. 351).

4. Komplizirter liegen die Verhältnisse bei denjenigen Elektrolyten, die in mehr als zwei Ionen sich spalten; nach dem, was man bisher darüber weiss, findet hier im allgemeinen eine stufenweise Dissociation statt; so zerfällt Schwefelsäure nicht glattauf in die $SO_4$-Gruppe mit doppelter elektrischer negativer Ladung und

die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung, sondern der Zerfall verläuft nach den beiden Reaktionsgleichungen

$$\text{I. } H_2SO_4 = \overset{-}{HSO_4} + \overset{+}{H}$$

$$\text{II. } \overset{-}{HSO_4} = \overset{=}{SO_4} + \overset{+}{H}$$

und ähnlich dürfte es bei Stoffen wie $BaCl_2$, $K_2CO_3$ u. s. w. der Fall sein. Im allgemeinen gilt aber auch hier der Satz: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissociirt. Allein dieser Satz ist keine Regel von ausnahmsloser Gültigkeit; so sind zwar die Chloride des Calciums, Strontiums, Bariums, Magnesiums, Kupfers nahe gleich, die analog konstituirten Chloride des Cadmiums und des Quecksilbers jedoch viel weniger stark in die Ionen gespalten.

5. Viele mehrbasische Säuren leiten in einem weiten Koncentrationsintervall ebenso wie einbasische, d. h. es ist auf sie die S. 465 für binäre Elektrolyte abgeleitete Gleichung der Dissociationsisotherme anwendbar; erst bei grossen Verdünnungen beginnen sie auch das zweite, dritte u. s. w. Wasserstoffion abzuspalten. Der Umstand, dass es zur Abspaltung weiterer Wasserstoffionen immer grösserer Verdünnungen bedarf, deutet darauf hin, dass der Säurerest die weiteren Quanta negativer Elektricität immer schwieriger aufnimmt.

6. Mit der Temperatur ändert sich die elektrolytische Dissociation verhältnissmässig sehr wenig und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur langsam bald ab, bald zu (im Gegensatze zur gewöhnlichen, die mit der Temperatur fast stets rapide anwächst).

Man kann die obigen Regeln, wie Ostwald[1]) gezeigt hat, sehr gut zur Ermittlung der Basicität der Säuren verwenden; da mit jener Grösse der Dissociationszustand, z. B. des Natriumsalzes der betreffenden Säure, in ausgesprochener Weise sich ändert, so verschafft die einfache Untersuchung des Leitungsvermögens in seiner Abhängigkeit von der Koncentration Aufklärung über jenen Punkt. Natürlich kann die gleiche Frage durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung entschieden werden.

**Affinitätsgrössen organischer Säuren.** Von Ostwald[2]), dessen ausgedehnten Forschungen man in erster Linie die Kenntniss der hier obwaltenden Verhältnisse verdankt, ist im Verein mit seinen Schülern besonders dem Probleme Aufmerksamkeit geschenkt worden, wie die elektrolytische Dissociationsfähigkeit organischer Säuren und Basen mit dem Bau ihres Radikals zusammenhängt. Es ist hier leider nicht der Raum, auf die vielen interessanten Einzelheiten

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 74 (1887), **2.** 901 (1888).

[2]) Journ. pr. Chem. **31.** 433 (1885); Zeitschr. physik. Chem. **3.** 170 u. 418 (1889). Bethmann, ibid. **5.** 385; Bader, ibid. **6.** 289 (1890); Walden, ibid. **8.** 433 (1891); Walker, ibid. **4.** 319 (1889); Bredig, ibid. **13.** 289 (1894).

einzugehen, welche die Forschung auf diesem Gebiete erbracht hat, und es sei nur erwähnt, dass die Dissociationskonstanten oder wie man sie aus weiter unten darzulegenden Gründen auch bezeichnet, „Affinitätsgrössen", die wie S. 466 gezeigt, sich mit grosser Genauigkeit ermitteln lassen, in ausgesprochenster Weise mit der Konstitution des Radikals variiren. Es ist noch nicht gelungen, die Beziehung zur Konstitution etwa in der Weise klarzustellen, dass man den Werth der Dissociationskonstanten aus jener zahlenmässig ableiten könnte, vielmehr beschränken sich die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten auf den oft auch zahlenmässig angebbaren Einfluss, den gewisse Radikale bei ihrer Substitution ausüben.

Danach lassen sich die Radikale scharf in negativirende und positivirende scheiden, je nachdem sie die Aufnahme einer negativen (An-)Ionenladung begünstigen (Säuren), also einer positiven (Kat-)Ionenladung erschweren, oder umgekehrt.

Negativirend wirkt die Substitution von: aromatischen Radikalen (z. B. $C_6H_5$), Hydroxyl, Schwefel, Halogenen, Karboxyl, Nitril, Cyan; positivirend: Fettradikale (z. B. $CH_3$), Wasserstoffaddition, und insbesondere die Amidogruppe.

Dies zeigt z. B. folgende Reihe von Säuren mit ihren Affinitätskonstanten $K$

| | 100 $K$ |
|---|---|
| Essigsäure $CH_3COOH$ . . . . . . | 0,00180 |
| α-Toluylsäure $CH_2(C_6H_5)COOH$ . . . | 0,00556 |
| Glykolsäure $CH_2(OH)COOH$ . . . . | 0,0152 |
| Thiacetsäure $CH_3COSH$ . . . . . . | 0,0469 |
| Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$ . . . . | 0,155 |
| Trichloressigsäure $CCl_3COOH$ . . . . | 121 |
| Malonsäure $CH_2(COOH)COOH$ . . . | 0,158 |
| Cyanessigsäure $CH_2(CN)COOH$ . . . | 0,370 |
| Propionsäure $CH_2(CH_3)COOH$ . . . . | 0,00134 |
| Glykokole $CH_2(NH_2)COOH$ . . . . | sehr klein |

und von Basen:

| | |
|---|---|
| Ammoniak $NH_4OH$ . . . . . . . . | 0,0023 |
| Methylamin $NH_3(CH_3)OH$ . . . . . | 0,050 |
| Benzylamin $NH_3(CH_2C_6H_5)OH$ . . . | 0,0024 |
| Anilin $NH_3(C_6H_5)OH$ . . . . . . | 0,000000011 |

Von erheblichem Einfluss auf die Wirkung des Substituenten ist seine räumliche Entfernung von der Stelle der Molekel, an welcher die Dissociation, also die Aufnahme der Ionenladung, erfolgt; je näher an dieser die Substitution, um so wirksamer ist sie; so ist 100 $K$ bei

$$o\text{-Nitrobenzoesäure } 0{,}616 > m\text{-Nitrobenzoesäure } 0{,}0345$$

$$\frac{\text{Trichloressigsäure}}{\text{Essigsäure}} = \frac{CCl_3-COOH}{CH_3-COOH}\ \frac{121}{0{,}00180} > \frac{\text{Trichlormilchsäure}}{\text{Milchsäure}}$$

$$= \frac{CCl_3.CHOH.COOH}{CH_3.CHOH.COOH}\ \frac{0{,}465}{0{,}0138}$$

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_3OH$ 0,0024 > Toluidin $CH_3C_6H_4NH_3OH$ ca. $10^{-12}$

Oxalsäure COOH—COOH 10 > Malonsäure $CO_2H . CH_2 . CO_2H$ 0,158
> Bernsteinsäure $CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ 0,00665.

Bereits S. 330 stiessen wir auf ähnliche Verhältnisse, als wir den Einfluss eingeführter Radikale auf die Lichtabsorption des Chromophors betrachteten. Die hohe Bedeutung, welche die Affinitätsgrössen gerade für stereochemische Betrachtungen besitzen, springt in die Augen; thatsächlich sind sie denn auch bereits mit Erfolg wiederholt nach dieser Seite hin verwerthet worden.

Besonders interessant sind die Verhältnisse bei den Dikarbonsäuren: analog wie bei obigem Vergleich von Oxalsäure-Malonsäure-Bernsteinsäure ist für die Affinitätskonstanten der isomeren Maleïn- und Fumarsäure die gegenseitige Nähe der beiden Karboxyle maassgebend; so ist zwar

$$\text{Maleïnsäure} \begin{array}{l} H.C.COOH \\ H.\ddot{C}.COOH \end{array} 1{,}17 > \text{Fumarsäure} \begin{array}{l} \quad H.C.COOH \\ COOH.\ddot{C}.H \end{array} 0{,}093;$$

dagegen findet die Dissociation des H-Ions der zweiten Karboxylgruppe bei der Fumarsäure viel früher statt, als bei der Maleïnsäure, welche bis über 80% nur als einbasische Säure sich dissociirt. Die Erklärung dafür ist nach Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **9**, p. 553, 1892) in der elektrostatischen Abstossung zwischen einer negativen Ladung und einer anderen gleichnamigen zu finden, so dass die Ladung in Folge der Dissociation des ersten H-Ions die des zweiten um so wirksamer hindert, je näher sich die beiden Karboxyle stehen, die bei Dissociation die gleichnamige Ladung aufzunehmen haben.

Das Prinzip, welches den soeben kurz charakterisirten Forschungen zu Grunde liegt und das wir bereits S. 281 erwähnten, besteht in der Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit verschiedener Elemente oder Radikale im Moleküle; die Messung der elektrolytischen Dissociationskonstante einer Säure bedeutet nämlich, wie wir weiter unten klar erkennen werden, nichts anderes, als die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit, die der Säurewasserstoff in wässeriger Lösung besitzt. Anstatt der Reaktionsfähigkeit des Säurewasserstoffs könnte man natürlich ebenso gut, d. h. mit der Aussicht auf ähnliche Erfolge, diejenige eines anderen Elements oder Radikals im Moleküle untersuchen, nur handelt es sich darum, eine Methode ausfindig zu machen, um jene Reaktionsfähigkeit hinreichend scharf und unter gut vergleichbaren Verhältnissen bestimmen zu können. Um vergleichbare Verhältnisse zu haben, wird es wohl stets am einfachsten sein, die Reaktionsfähigkeit in einem gleichen Lösungsmittel zu bestimmen; zur quantitativen Ermittlung der Reaktionsfähigkeit des betreffenden Radikals wird es sich um die Messung eines geeigneten chemischen Gleichgewichts handeln. So wäre es z. B. von hohem Interesse, die Frage nach der Fähigkeit der Stickstoffbasen Salzsäure (oder eine andere Säure) zu addiren, in einem weiten Umfange zu untersuchen; dies würde z. B. sehr einfach nach einer der Jellet'schen Methode (S. 423) nachgebildeten sich ermöglichen, indem man die zu untersuchende Base gleichzeitig mit einer optisch aktiven um die Säure konkurriren liesse.

Historisch sei bemerkt, dass als erster Menschutkin (S. 420) ein Affinitätsproblem in grösserem Umfange angegriffen hat; vielleicht wäre die Ausbeute seiner umfangreichen Untersuchungen grösser gewesen, wenn der Gleichgewichtszustand der Esterbildung unter besser vergleichbaren Umständen, z. B. in einem geeigneten Lösungsmittel untersucht worden wäre.

Schliesslich seien ausser den oben bereits angeführten für einige der wichtigsten Säuren die Affinitätskonstanten mitgetheilt:

| Säure | 100 $K$ |
|---|---|
| Aepfelsäure $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$ | 0,0395 |
| Ameisensäure $HCOOH$ | 0,0214 |
| Benzoesäure $C_6H_5.COOH$ | 0,0060 |
| Buttersäure $C_3H_7.COOH$ | 0,00149 |
| Salicylsäure $C_6H_4(OH).COOH$ | 0,102 |
| Zimmtsäure $CH(C_6H_5).CH.CO_2H$ | 0,00355 |

**Gemisch zweier gleichioniger Elektrolyte.** Wir untersuchen zunächst als einfachsten Fall des Gleichgewichts zwischen mehreren Elektrolyten die Reaktion, die beim Zusammenbringen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion sich vollzieht, z. B. zweier Säuren, denen das Wasserstoffion ja das gemeinsame ist. Ohne Rechnung lässt sich ihr Verlauf übersehen. Wenn zu einer Säurelösung bei konstant gehaltenem Volum eine zweite Säure gefügt, also etwa die zweite in reiner Form zu einer verdünnten wässerigen Lösung der ersten hinzugesetzt wird, so vergrössern wir die Koncentration der Wasserstoffionen; die unmittelbare Folge davon ist, dass der undissociirte Antheil der ersten Säure nicht mehr der hierdurch bedingten Vergrösserung des Produktes der aktiven Massen ihres negativen Bestandtheils und des Wasserstoffions das Gleichgewicht zu halten vermag, d. h. die Dissociation der Säure geht zurück. Wir haben hier also dieselbe Erscheinung, wie bei Zusatz freien Chlors zu Phosphorpentachlorid, nämlich die Zurückdrängung der Dissociation durch Hinzufügung eines der Dissociationsprodukte (S. 414).

Um die Verhältnisse quantitativ zu übersehen, brauchen wir nur das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Bedeutet $c$ die Koncentration der elektrisch neutralen Moleküle, $c_1$ die der beiden Ionen, wo also $c + c_1 = C$ der Gesammtkoncentration entspricht, so wird

$$Kc = c_1^2.$$

Fügt man jetzt von einem zweiten Elektrolyten hinzu, welcher ein Ion mit dem ersten gemeinschaftlich besitzt, und betrage die Koncentration der zugesetzten Menge dieses Ions $c_0$, so muss der nunmehr sich herstellende Gleichgewichtszustand der Bedingung

$$Kc' = c_1' (c_1' + c_0)$$

genügen, wo $c' + c_1'$ natürlich wieder gleich $C$ sein muss. $c'$ wird offenbar grösser als $c$, und umgekehrt $c_1$ grösser als $c_1'$ sein, d. h. die

Dissociation des Elektrolyten geht zurück, wenn man einen zweiten gleichionigen hinzufügt, und zwar in genau berechenbarer Weise.

Qualitativ kann man diese Erscheinung sehr schön an einer Lösung von Paranitrophenol demonstriren; das negative Ion dieser Säure ist intensiv gelb gefärbt, während das elektrisch-neutrale Molekül farblos ist. Fügt man daher zu der wässerigen Lösung dieser Substanz irgend eine Säure, so verschwindet die gelbliche Färbung so gut wie völlig, weil die an sich geringfügige Dissociation der erwähnten schwachen Säure bereits durch einen geringen Zusatz von Wasserstoffionen fast auf Null herabgedrückt wird. (Vgl. hierzu den Abschnitt w. u. „Theorie der Indikatoren".)

Die quantitative Prüfung obiger Sätze geschah durch Arrhenius[1]) in der Weise, dass z. B. zu Essigsäure essigsaures Natrium hinzugefügt und die Inversionsgeschwindigkeit von in der Lösung befindlichem Rohrzucker bestimmt wurde, welche, wie in der chemischen Kinetik (S. 508) ausführlicher auseinandergesetzt werden wird, ein Maass für die Anzahl freier, in der Lösung befindlicher Wasserstoffionen bildet. So betrug dieselbe, als in einem Liter ¼ Molekül Essigsäure sich befand, 0,74, und als die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzugefügt wurde, sank sie auf 0,0105, während sich 0,0100 berechnen würde.

Mischt man beliebige Volumina zweier gleichioniger Elektrolyte, z. B. zweier Säuren, so wird sich im allgemeinen der Dissociationszustand jeder derselben in Folge der Vermischung ändern und demgemäss das elektrische Leitungsvermögen der Mischung ein anderes werden, als es dem Mittel der Leitungsvermögen der ungemischten Bestandtheile entspricht. Wählt man aber die Koncentration der beiden Säuren so, dass sie im Liter die gleiche Anzahl freier Wasserstoffionen enthalten (sogenannte „isohydrische Lösungen"), so ändert beim Vermischen keine ihren Dissociationszustand; bedeuten nämlich für die eine Lösung $c$ und $c_1$ die Koncentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und der Ionen, $k$ die Dissociationskonstante, so dass die Beziehung besteht

$$kc = c_1^2 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

und gilt für die zweite Lösung entsprechend

$$KC = C_1^2, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

so werden, wenn man von der ersten Lösung das Volum $v$ mit dem Volum $V$ der zweiten Lösung versetzt, die Koncentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und des nicht gemeinsamen Ions

$$c, \ c_1, \ C, \ C_1$$

übergehen in

$$\frac{cv}{V+v}, \ \frac{c_1 v}{V+v}, \ \frac{CV}{V+v}, \ \frac{C_1 V}{V+v},$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 1 (1890); vgl. auch **2.** 284 (1888) und Wied. Ann. **30.** 51 (1887).

während die Koncentration des beiden Lösungen gemeinsamen Ions den Werth $\frac{C_1 V + c_1 v}{V + v}$ annimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen erhalten wir für die gemeinschaftliche Lösung durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf beide Elektrolyte

$$kc = c_1 + \frac{C_1 V + c_1 v}{V + v}, \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

$$KC = C_1 + \frac{C_1 V + c_1 v}{V + v}; \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

diese Gleichungen (1) bis (4) sind aber nur erfüllt, wenn

$$C_1 = c_1$$

d. h. es findet beim Vermischen isohydrischer Lösungen in der That keine Verschiebung des Dissociationszustandes statt und es muss daher das Leitungsvermögen der Mischung dem Mittel aus denjenigen der beiden Lösungen gleich sein, was die Erfahrung gut bestätigt.

Mischt man zwei Lösungen gleichioniger Elektrolyte von gleicher Dissociationskonstante (z. B. zwei Chloride einwerthiger Basen), so enthalten sie das gemeinschaftliche Ion nur dann in gleicher Koncentration, wenn sie äquivalent sind; daraus folgt, dass in einem Gemische solcher Elektrolyte jeder gleich stark und zwar ebenso stark dissociirt ist, als wenn er allein eine Lösung von einem der Gesammtkoncentration entsprechenden Gehalte bildete.

Der Fall, dass wir ein Gemisch zweier Säuren in Lösung haben, ist nach den obigen Entwicklungen leicht zu behandeln, insbesondere auch die Frage, wie sich die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Säuren mit fortschreitender Verdünnung ändert; Näheres darüber vgl. A. Wakemann, Zeitschr. physik. Chem. **15.** 159 (1894). Besonders interessant ist das Ergebniss, dass die nach S. 466 aus der Leitfähigkeit berechnete „Dissociationskonstante" eines Gemisches zweier Säuren keineswegs konstant bleibt, sondern stark mit der Verdünnung variirt, so dass man darauf, wie schon Ostwald früher zeigte, ein Kriterium der Reinheit einer untersuchten Säure gründen kann.

**Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten.** Bedeutend komplizirter wird der Gleichgewichtszustand, wenn zwei binäre Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion besitzen, in Lösung sich befinden; dann sind acht verschiedene Molekülgattungen in der Lösung zu unterscheiden, nämlich die vier freien Ionen und die vier elektrisch neutralen Moleküle, welche durch Kombination der ersteren entstehen können. Bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes können vier Reaktionen neben einander verlaufen, nämlich die Dissociationen der elektrisch neutralen Moleküle in die Ionen, welchen je eine Gleichgewichtsbedingung von der Form

$$Kc = c_1 c_2$$

entspricht, worin $K$ die betreffende Dissociationskonstante, $c$ die Koncentration der elektrisch neutralen Molekülgattung und $c_1$ und $c_2$ die-

jenigen der beiden Ionen bedeuten. Man überzeugt sich leicht, dass bei Kenntniss der Dissociationskonstanten und der Gesammtkoncentrationen, zu welch letzteren die chemische Analyse führt, das Gleichgewicht eindeutig bestimmt ist und seine Ermittlung also nur mehr (allerdings meistens nicht unbeträchtliche) Schwierigkeiten rein rechnerischer Art bietet. Allein auf Grund der Thatsache insbesondere, dass die binären aus einwerthigen Radikalen kombinirten Salze im gleichen, und zwar sehr vorgeschrittenen Dissociationszustande sich befinden, ergeben sich wesentliche Vereinfachungen, die sich nach Arrhenius[1]) in folgende Sätze zusammenfassen lassen:

1. Der Dissociationsgrad einer schwachen Säure ist bei Anwesenheit von Salzen dieser Säure der Salzmenge umgekehrt proportional.

2. Wenn in der gleichen Lösung eine schwache Säure und mehrere stark dissociirte Elektrolyte sich befinden, so berechnet man ihren Dissociationsgrad in derselben Weise, wie wenn die dissociirten Theile jener Elektrolyte dissociirte Theile eines Salzes (z. B. des Na-Salzes) dieser Säure wären.

Es bedarf wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, dass auch der Fall, dass beliebig viel Elektrolyte in Lösung sich befinden, durch Anwendung der obenstehenden Gleichung sich erledigt; ehe wir hierauf weiter eingehen, wollen wir jedoch den bisher noch nicht behandelten Fall betrachten, dass das Wasser am Gleichgewichte sich betheiligt, d. h. dass Wasserstoff- und Hydroxylionen mit einander reagiren.

**Neutralisationsvorgang.** Bereits aus der Thatsache, dass Wasser um so schlechter leitet, je sorgfältiger es gereinigt wird, und dass demgemäss die Spuren von Leitfähigkeit, welche man an dem sorgfältigst gereinigten Wasser antrifft, zum grossen Theile auf Verunreinigungen mit leitenden Salzen zu schieben sind, kann man schliessen, dass Wasser äusserst wenig in seine Ionen gespalten ist.

Hieraus folgt nun unmittelbar, dass die Ionen des Wassers nur in ganz minimaler Menge neben einander existenzfähig sind; bringen wir also zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein Hydroxylion liefert, in wässeriger Lösung zusammen, mischen wir mit anderen Worten eine Säure mit einer Base, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O,$$

und zwar so gut wie absolut vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der reagirenden Komponenten vor sich gehen. Diese Reaktion, deren Nothwendigkeit wir soeben theoretisch abgeleitet haben, ist nun in der That wohl bekannt und von höchster Wichtigkeit; man nennt sie den Neutralisationsvorgang.

Sind Säure und Basis beide fast vollständig dissociirt, so wird

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 1 (1890).

obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt, woraus sich sofort eine sehr bemerkenswerthe Folgerung ergibt, auf die Arrhenius hinwies; der gleichen Reaktion muss eine gleiche Wärmetönung entsprechen, und es muss daher beim Mischen einer beliebigen starken Basis mit einer beliebigen starken Säure in einer genügend grossen Wassermenge stets dieselbe Wärmeentwicklung erfolgen, was die Erfahrung bestätigt (vgl. das Kapitel „Thermochemie" I). Sind Säure oder Basis hingegen nicht völlig dissociirt, so finden neben obiger Reaktion noch andere statt, nämlich der Zerfall in Ionen, und da dieser ebenfalls mit einer, wenn auch häufig sehr geringfügigen Wärmetönung verknüpft ist, so beobachtet man unter diesen Umständen eine etwas veränderte Neutralisationswärme.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, angewandt auf die Dissociation des Wassers, liefert, da die aktive Masse des Lösungsmittels konstant sein muss (S. 430), einfach die Beziehung, dass in verdünnten wässerigen Lösungen das Produkt der Koncentrationen der Wasserstoffionen $[\overset{+}{H}]$ und der Hydroxylionen $[\overset{-}{OH}]$ konstant sein muss; beträgt die in reinem Wasser für beide Ionen gleiche Koncentration $c_0$, so haben wir also

$$[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}] = c_0^2.$$

**Elektrolytische Dissociation des reinen Wassers.** Obwohl es zunächst sehr schwierig erscheint, die ja überaus kleine Dissociation des reinen Wassers zu bestimmen, so ist in den letzten Jahren dies Problem von verschiedenen Forschern nach sehr mannigfachen Methoden und in sehr guter Uebereinstimmung gelöst worden.

1. Die elektromotorische Kraft der Säure-Alkalikette lässt mit Hülfe der osmotischen Theorie der Stromerzeugung (Buch IV Kap. 7) die Koncentration der Wasserstoffionen in einer Alkalilösung berechnen; man findet so z. B., dass sie bei 19° in einer normalen Lösung einer stark (zu 80%) dissociirten Basis $0{,}8 \,.\, 10^{-14}$ beträgt. Es folgt so für diese Lösung

$$[\overset{+}{H}] = 0{,}8 \,.\, 10^{-14},\ [\overset{-}{OH}] = 0{,}8;\ \text{somit}\ c_0 = 0{,}8 \,.\, 10^{-7}\ \text{bei}\ 19^{\circ}.$$

Für eine höhere Temperatur ergab sich auf gleichem Wege[1])

$$c_0 = 1{,}19 \,.\, 10^{-7}\ \text{bei}\ 25\text{—}26^{\circ}.$$

Gleichzeitig suchten Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **11**, p. 521, 1893) und Arrhenius (ibid. **11**, p. 805, 1893) auf diesem Wege $c_0$ zu berechnen; ich zeigte bald darauf, dass die Rechnung etwas anders zu führen ist, als von diesen Forschern geschehen (ibid. **14**, p. 155, 1894), wobei sich der oben angeführte Werth ergab.

2. Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der hydroly-

---

[1]) Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. **20**. 283 (1896).

tischen Spaltung der Salze, deren Theorie wir weiter unten entwickeln werden. Arrhenius[1]) fand so

$$c_0 = 1,1 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

3. Auf die Verseifung von in Wasser gelösten Estern wirken sowohl Wasserstoffionen wie Hydroxylionen beschleunigend; indem Wiss[1]) auf Vorschlag van't Hoff's die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser bestimmte, berechnete er nach einer von van't Hoff gegebenen Theorie (vgl. das nachfolgende Kap. S. 518).

$$c_0 = 1,2 \,.\, 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

4. Schliesslich gelang es Kohlrausch und Heydweiller[2]) Wasser soweit zu reinigen, dass sich seine eigene, d. h. die von den Verunreinigungen befreite Leitfähigkeit ermitteln liess.

Aus früheren Arbeiten von Kohlrausch war nämlich bekannt, dass Wasser um so schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt; aus der erwähnten Untersuchung aber geht hervor, dass schliesslich ein Grenzwerth erreicht wird, der anscheinend nicht überschritten werden kann, d. h. dass das Wasser eine merkbare eigene Leitfähigkeit besitzt. Die Reinigungsmethode bestand in der Destillation im Vacuum. Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel in ein grösseres Reservoir, dessen anderer Schenkel in ein kleineres Widerstandsgefäss endigte, wurde mit bereits möglichst gut gereinigtem Wasser beschickt und mit der Quecksilberpumpe hierauf längere Zeit ausgekocht. Durch gelindes Erwärmen des grösseren Gefässes wurde ein Bruchtheil des Wassers in das Widerstandsgefäss hinüber destillirt und auf Leitfähigkeit untersucht.

Bei $18^0$ beträgt die Leitfähigkeit des reinsten Wassers $0,0361 \times 10^{-10}$ (bezogen auf Quecksilber, diejenige gewöhnlichen guten Wassers beträgt ca. $2 \times 10^{-10}$); der Temperaturkoefficient bei $18^0$ beträgt 5,8%, ist also bedeutend grösser als derjenige von Salzlösungen (2—2,5%) und derjenige des gewöhnlichen destillirten Wassers (etwa 2%).

Aus der von Kohlrausch und Heydweiller gefundenen Leitfähigkeit lässt sich der Grad der elektrolytischen Dissociation des Wassers berechnen; es ist die Leitfähigkeit

$$k = c_0 (u + v) = 0,0361 \times 10^{-10},$$

worin $u$, die Beweglichkeit des Wasserstoffions, $290 \times 10^{-7}$ und diejenige des Hydroxylions $165 \times 10^{-7}$ beträgt; daraus berechnet sich $c_0$, die Ionenkoncentration des reinen Wassers pro Liter,

$$c_0 = \frac{k}{u + v} = 0,80 \times 10^{-7} \text{ bei } 18^0;$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11.** 805 (1893).
[2]) Wied. Ann. **53.** 209 (1894).

25° findet sie sich zu $1{,}07 \times 10^{-7}$, d. h. in befriedigender Ueber-
ıstimmung zu den oben besprochenen, auf ganz anderen
egen gefundenen Werthen.

Auch der überraschend grosse Temperaturkoefficient des reinen Wassers
de bereits von Arrhenius vorhergesagt und sogar quantitativ richtig be-
ınet (Näheres vgl. Buch IV, Kap. 3).

Offenbar ist bei Wasser noch eine zweite elektrolytische Dissociation
glich, nämlich

$$\overset{-}{O}H = \overset{=}{O} + \overset{+}{H},$$

h. das Wasser ist als eine zweibasische Säure aufzufassen. Da nun
Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms bei zweibasischen Säuren
ner sehr viel schwieriger erfolgt, als die des ersten, so haben wir
h hier zu erwarten, dass die zweite Stufe der elektrolytischen Dis-
iation des Wassers äusserst geringfügig ist, dass also Wasser die
pelt negativ geladenen Sauerstoffionen nur in ganz ungeheuer ge-
ger Menge enthält. Näheres über den Grad dieser zweiten Disso-
ion ist noch nicht bekannt.

**Allgemeinster Fall des homogenen Gleichgewichts.** Die Er-
gungen des vorstehenden Abschnitts gestatten uns nun schliesslich,
h die letzte Beschränkung, dass nämlich die Ionen des Wassers
ht unter den reagirenden Molekülgattungen sich befinden, fallen zu
sen und somit das Gleichgewicht in einer Lösung, die beliebige
ktrolyte enthält, allgemein zu entwickeln. Dies wird durch folgende
ze ermöglicht:

1. Die Gesammtmenge von jedem Radikal, das in der Lösung
ils als freies Ion, theils gebunden an andere Ionen vorhanden ist,
ınt man entweder durch die Versuchsbedingungen, oder sie kann
ch Analyse ermittelt werden.

2. Für jede Ionenkombination haben wir eine Gleichung, wonach
nicht dissociirte Menge pro Volumeinheit dem Produkt der Kon-
trationen der in der Kombination enthaltenen Ionen proportional
der Proportionalitätsfaktor ist die Dissociationskonstante, die
h S. 467 für die meisten Molekülgattungen bekannt ist und nöthigen-
s durch Untersuchung derselben für sich allein (durch Leitungsver-
gen, Gefrierpunkt u. dergl.) bestimmt werden hann.

3. Wasserstoff- und Hydroxylionen sind neben einander nur in
serst geringer Menge existenzfähig; ihr Produkt ist eine (nahe)
ıstante und zwar äusserst kleine Grösse ($0{,}64$ bezw. $1{,}14 \times 10^{-14}$ bei
bezw. 25°).

Durch die Formeln, die die unmittelbare Anwendung dieser Sätze
ert, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, d. h. man
rmag in jedem Falle anzugeben, welcher Bestandtheil jedes
dikals als freies Ion, und welcher Bestandtheil gebunden
andere Ionen in der Lösung vorhanden ist, wenn man die

Gesammtmengen jedes Radikals und die Dissociationskonstanten sämmtlicher Ionenkombinationen kennt.

Es ist dies ein Resultat von der grössten Wichtigkeit; es bedeutet nämlich eine theilweise Lösung der Aufgabe, welche als das Endziel der Verwandtschaftslehre anzusehen ist, nämlich die gegenseitige Reaktionsfähigkeit der Stoffe durch gewisse, ihnen eigenthümliche Zahlenkoefficienten auszudrücken. Derartige Koefficienten sind eben die Dissociationskoefficienten der Elektrolyte, deren Kenntniss es ermöglicht, die Art der Einwirkung vorherzusehen, welche zwischen ihnen in verdünnter Lösung statthat. Wir werden später zu dem Resultate gelangen, dass man bei Kenntniss der Löslichkeiten der festen Salze auch den Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmen kann, welcher sich in verdünnter Lösung bei Gegenwart fester (schwerlöslicher) Salze herstellt.

In den folgenden Abschnitten mögen einige Anwendungen die Bedeutung obigen Resultats dem Verständnisse näher bringen.

**Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren.** Die früher vielfach, aber ohne die Anschauungen der Dissociationstheorie unzulänglich diskutirte Frage, wie sich eine Basis zwischen zwei Säuren, die in grösserer als zur Sättigung jener hinreichenden Menge, oder eine Säure zwischen zwei Basen vertheilt, die ebenfalls in grösserer als zur Sättigung der Säure ausreichenden Menge vorhanden sind, lässt sich nun ganz allgemein beantworten. Durch die absoluten Mengen jedes der vier Radikale in der Lösung (zwei Säureradikale, das basische Radikal und das Wasserstoffion, bezw. zwei basische Radikale, ein Säureradikal und das Hydroxylion) und die Dissociationskonstanten der vier elektrisch neutralen Molekülgattungen, die man aus ihnen kombiniren kann, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, und seine Berechnung bietet nur noch Schwierigkeiten rein rechnerischer Art, die allerdings häufig nicht ganz unbedeutend, aber nie unüberwindlich sind.

Als Beispiel einer derartigen Rechnung wollen wir folgenden einfachen Fall durchführen. Es mögen zwei schwache (wenig dissociirte) einbasische Säuren SH und S'H um eine Basis, z. B. NaOH, konkurriren und zwar seien in dem Volumen $V$ je ein Mol der drei Elektrolyte zugegen. Die Menge des nicht dissociirten Theiles von SH sei $x$, und die von S'H demgemäss $1 - x$; von der ersten Säure ist also die Menge $1 - x$ von der Basis mit Beschlag belegt worden und zwar in zweierlei Weise, indem theils das negative Radikal als freies Ion die äquivalente Menge des positiven Radikals der Basis elektrisch neutralisirt, theils auch beide Radikale zum elektrisch neutralen Moleküle SNa zusammengetreten sind. Der erste Bruchtheil betrage $\alpha_1(1 - x)$ und der zweite demgemäss $(1 - \alpha_1)(1 - x)$, worin $\alpha_1$ den Dissociationsgrad des Salzes SNa bedeutet. Von der zweiten Säure hat dann die Basis die Menge $x$ mit Beschlag belegt und zwar die Menge $\alpha_2 x$ in Gestalt negativer Ionen S', während die Menge

$(1 - \alpha_2)x$ zur Bildung elektrisch neutraler Moleküle von der Zusammensetzung S'Na verwendet wurde, wo $\alpha_2$ den Dissociationsgrad des Salzes S'Na bedeutet. Ausserdem wird noch ein Bruchtheil der beiden Säuren elektrolytisch dissociirt sein, und zwar betrage die Menge der freien H-Ionen $\gamma$; da aber nach Voraussetzung beide Säuren schwach sind und ausserdem noch die Dissociation durch Gegenwart von Neutralsalz sehr stark zurückgedrängt ist, so wird $\gamma$ eine im Vergleich zu $x$ und $1 - x$ verschwindend kleine Grösse vorstellen.

Wir haben nun die Gleichung der Dissociationsisotherme auf folgende vier Dissociationen anzuwenden:

$$\text{I. } NaS = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S} \qquad \text{III. } HS = \overset{+}{H} + \overset{-}{S}$$

$$\text{II. } NaS' = \overset{+}{Na} + \overset{-}{S'} \qquad \text{IV. } HS' = \overset{+}{H} + \overset{-}{S'}$$

Für die beiden ersten haben wir nach dem Satze, dass binäre aus einwerthigen Ionen gebildete Salze gleich stark dissociirt sind, die Dissociationskonstanten $K$ als gleich anzusetzen und wir erhalten so:

$$\text{I. } K(1 - x)(1 - \alpha_1) = \frac{([1 - x]\,\alpha_1 + x\alpha_2)(1 - x)\alpha_1}{V},$$

$$\text{II. } Kx(1 - \alpha_2) = \frac{([1 - x]\,\alpha_1 + x\alpha_2)x\alpha_2}{V}$$

$(1 - x)(1 - \alpha_1)$ und $x(1 - \alpha_2)$ sind die Mengen der nicht dissociirten Moleküle NaS und NaS', $(1 - x)\alpha_1$ und $x\alpha_2$ die Mengen der $\overset{-}{S}$- und $\overset{-}{S'}$-Ionen und $(1 - x)\alpha_1 + x\alpha_2$ schliesslich die Menge der Na-Ionen. Die Division der Gleichungen gibt

$$\frac{1 - \alpha_1}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ oder } \alpha_1 = \alpha_2$$

d. h. die beiden Salze sind bis zum gleichen Grade dissociirt.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen III und IV liefert, wenn $K_1$ und $K_2$ die Dissociationskonstanten der Säuren bedeuten:

$$\text{III. } K_1 x = \frac{\gamma\alpha_1(1 - x)}{V}$$

$$\text{IV. } K_2(1 - x) = \frac{\gamma\alpha_2 x}{V},$$

woraus durch Division wegen Gleichheit von $\alpha_1$ und $\alpha_2$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1 - x)^2}{x^2}$$

sich ergiebt. $\frac{1 - x}{x}$ nennt man das Theilungsverhältniss der beiden Säuren und wir erkennen zunächst, dass es von der Natur der (einsäurigen) Base unabhängig ist. Wenn $(1 - x) > x$, so bedeutet

dies, dass von der Säure SH ein grösserer Bruchtheil durch die Basis in Anspruch genommen ist, als von der Säure S'H, und wir können dies zwar so ausdrücken, dass die erste zur Basis eine grössere „Affinität" hat, oder dass die erstere Säure die „stärkere" ist, müssen uns aber hüten, mit diesen Ausdrücken mehr bezeichnen zu wollen, als es die vorhergehenden Betrachtungen zulassen. Die grössere „Affinität" oder „Stärke" der ersteren Säure beruht nämlich darauf und nur darauf, dass bei entsprechenden Koncentrationen die erstere in höherem Grade elektrolytisch dissociirt ist als die zweite; hierdurch allein ist bei gleichzeitiger Benutzung des Satzes, wonach die analog konstituirten Salze gleich weit dissociirt sind, der Gleichgewichtszustand dahin bestimmt, dass von der stärker dissociirten Säure auch ein grösserer Bruchtheil durch die Basis mit Beschlag belegt wird, als von der weniger dissociirten, und das Theilungsverhältniss ergibt sich quantitativ gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältniss der beiden Dissociationskonstanten.

Dies Resultat können wir auch so formuliren: bezeichnen wir den Dissociationsgrad der beiden Säuren mit $\alpha_1$ und $\alpha_2$, wenn dieselben für sich allein im Volum $V$ gelöst sind, so ist

$$K_1 V = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \text{ und } K_2 V = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2}$$

oder, da $\alpha_1$ und $\alpha_2$ wegen der geringen Dissociation der Säuren gegen 1 vernachlässigt werden können, so folgt

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2}$$

und hieraus

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \text{ und } 1 - x = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}.$$

Das Theilungsverhältniss ist somit gleich dem Verhältniss der Dissociationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung.

Ein Weg, das Theilungsverhältniss zweier Säuren zwischen einer Basis experimentell zu bestimmen, ist von **Thomsen** bereits 1854 angegeben worden, also viel früher, als die Auffassung des Neutralisationsvorganges bis zu der Klarheit gediehen war, zu der sie in Folge der Anschauungen der Dissociationstheorie gelangt ist. Wenn man ein Aequivalent der Basis mit je einem Aequivalent der beiden Säuren mischt, so wird eine gewisse Wärmeentwicklung entstehen, die in den beiden Fällen $a$ bezw. $b$ betragen möge. Mischen wir nun aber ein Aequivalent der Basis gleichzeitig mit je einem Aequivalent der beiden Säuren, so werden wir eine andere Wärmeentwicklung erhalten, die gleich $c$ sein mag. Würde die erste Säure allein sich der Basis bemächtigen und die zweite ganz ausser Spiel bleiben, so würde $c = a$, und wenn umgekehrt die zweite Säure allein sich der Basis bemächtigte, so würde $c = b$ werden. In Wirklichkeit betheiligen sich nun beide Säuren an der Neutralisation und es muss demgemäss (wenn keine

renden Nebenwirkungen, wie Bildung saurer Salze u. dergl. statt-
den) $c$ zwischen $a$ und $b$ liegen. Die Menge, die von der ersten Säure
it Beschlag belegt" wird, muss dann $\frac{c-b}{a-b}$ betragen; je näher
n $a$, um so grösser, je näher $c$ an $b$ liegt, um so kleiner muss
ser Bruchtheil werden. Mit der obigen Bezeichnungsweise wird also

$$1-x=\frac{c-b}{a-b};\ x=\frac{a-c}{a-b};\ \frac{1-x}{x}=\frac{c-b}{a-c}.$$

Diese Schlussweise ist sowohl vom alten wie vom neuen Stand-
nkte aus einwandsfrei; geändert haben sich nur die Anschauungen
rüber, in welcher Weise die Säure von der Basis „mit Beschlag
legt" wird. Es besteht dieser Vorgang nicht einfach in der Bildung
s Salzes aus Säure und Basis, sondern gleichzeitig findet eine je
ch Umständen verschiedene und meistens vorherrschende Bildung
r freien Ionen statt, die das Salz konstituiren.

Anstatt der Wärmetönungen kann man, wie **Ostwald** (1878)
gte, mit gleichem oder besserem Erfolge sich auch der Aenderungen
s Volums oder des spezifischen Brechungsvermögens der Lösungen
i der Neutralisation behufs Bestimmung des Theilungsverhältnisses
dienen, und man gelangt durch die entsprechende Betrachtungsweise
ch hier zu genau den gleichen Formeln. Besonders die Bestimmung
r Volumänderungen vereinigt mit der Leichtigkeit eine grosse Sicher-
it der Ausführung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl nach
zterer Methode ausgeführter Bestimmungen [1]) mitgetheilt:

| | $1-x$ beob. | $1-x$ ber. |
|---|---|---|
| lpetersäure : Dichloressigsäure | 0,76 | 0,69 |
| lorwasserstoffsäure " | 0,74 | 0,69 |
| chloressigsäure " | 0,71 | 0,69 |
| hloressigsäure : Milchsäure | 0,91 | 0,95 |
| chloressigsäure : Monochloressigsäure | 0,92 | 0,91 |
| " Ameisensäure | 0,97 | 0,97 |
| neisensäure : Milchsäure | 0,54 | 0,56 |
| " Essigsäure | 0,76 | 0,75 |
| " Buttersäure | 0,80 | 0,79 |
| " Isobuttersäure | 0,79 | 0,79 |
| " Propionsäure | 0,81 | 0,80 |
| " Glykolsäure | 0,44 (?) | 0,53 |
| sigsäure : Buttersäure | 0,53 | 0,54 |
| " Isobuttersäure | 0,53 | 0,54 |

[1]) **Ostwald**, Journ. pr. Chem. [2] **18.** 328 (1878).

Die Bedeutung der beobachteten Werthe von $1-x$ kann man sich am einfachsten in folgender Weise veranschaulichen; mischt man vier äquivalente Lösungen von SNa, S'Na, SH und S'H, und zwar $1-x$ Volum SNa, $x$ Volum S'Na, $x$ Volum SH und $1-x$ Volum S'H, so findet weder Kontraktion, noch Dilatation statt; dabei ist gleichgültig, ob man anstatt des Natrons mit einer anderen einsäurigen Base operirt (wie es ja auch die Theorie oben verlangte). Wir schliessen daraus, dass die Säuren und Salze in solchen Mengenverhältnissen sich befinden, wie es dem Gleichgewichte im Gemisch entspricht; denn wäre dies nicht der Fall, so würde eine Reaktion vor sich gehen, bestehend in einer Aenderung des Dissociationszustandes der vier Elektrolyte, und dies würde sich durch Volumänderungen verrathen. Es muss also der so experimentell gefundene Werth von $1-x$ mit dem nach obigen Formeln abgeleiteten übereinstimmen. Dies trifft thatsächlich ein, wie Arrhenius zeigte[1]); in der zweiten Kolumne obiger Tabelle sind die aus dem Verhältniss der Dissociationsgrade der beiden Säuren bei der angewandten Verdünnung (welche, da die untersuchten Lösungen durch Vermischen von drei Normallösungen der Basis und der beiden Säuren entstanden waren, 3 Liter betrug) nach der oben abgeleiteten Formel

$$1-x=\frac{a_1}{a_1+a_2}$$

berechneten Werthe von $1-x$ verzeichnet. Man konstatirt mit Ausnahme der drei ersten Zahlen, bei denen es sich um die Konkurrenz sehr starker Säuren handelt und demgemäss die Voraussetzungen der theoretischen Formel nicht erfüllt sind, und mit Ausnahme eines vermuthlich durch einen Fehler entstellten Werthes im Uebrigen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den aus der Volumänderung bei der Neutralisation und den aus dem Leitungsvermögen der reinen Säuren berechneten Werthen von $1-x$. Da $1-x$ immer grösser als 0,5 ist, so ist in allen Fällen die voranstehende Säure die stärkere.

Bei Konkurrenz zweier schwachen Säuren und bei Verdünnungen, bei denen man die Salze der Säuren als vollständig dissociirt ansehen kann, verläuft die Reaktion nach dem Schema

$$\mathrm{SH}+\bar{\mathrm{S}}'+\overset{+}{\mathrm{Na}}=\mathrm{S'H}+\bar{\mathrm{S}}+\overset{+}{\mathrm{Na}}$$

oder einfach

$$\mathrm{SH}+\bar{\mathrm{S}}'=\mathrm{S'H}+\bar{\mathrm{S}}.$$

Dann verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{\text{Säure I}\times\text{Säureion II}}{\text{Säure II}\times\text{Säureion I}}=\text{konst.}$$

Diese Gleichung fanden Lellmann und Schliemann[2]) bestätigt,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **5.** 1 (1890).
[2]) Lieb. Ann. **270.** 208 (1892).

freilich ohne über ihre Bedeutung sich klar zu sein [1]). Ihre Methode war im Prinzip die von Jellet (S. 423) benützte, nur dass anstatt der Drehung die Absorption des Lichtes zur Analyse des Gleichgewichts benützt wurde.

Die Verhältnisse bei der Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren müssen natürlich ganz analoge sein; kommen mehrbasische Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, zur Anwendung, so wird die theoretische Behandlung des Gleichgewichtszustandes durch die Bildung saurer Salze erschwert [2]).

**Stärke der Säuren und Basen.** Dass die verschiedenen Säuren und Basen an denjenigen Reaktionen, wo ihre saure und basische Natur als solche zur Geltung kommt, sich mit sehr verschiedener „Intensität" oder „Stärke" betheiligen, ist eine schon früh und häufig gemachte Erfahrung. Allein es hat trotz vieler hierauf abzielender Bemühungen lange nicht gelingen wollen, ihre Stärke zahlenmässig auszudrücken, d. h. für jede Säure und Basis einen Zahlenkoefficienten ausfindig zu machen, welcher den Grad ihrer Betheiligung an Säuren bezw. Basen spezifisch eigenthümlichen Reaktionen quantitativ berechnen liesse. Wohl gelang Ostwald (1878—1887), welcher nächst J. Thomsen (1868) zuerst das Problem in zielbewusster und umfassender Weise in Angriff genommen hat, der unzweifelhafte Nachweis, dass die Eigenschaft der Säuren und Basen, ihre Wirkungen nach Maassgabe bestimmter Koefficienten auszuüben, nicht nur bei der Salzbildung, sondern auch bei einer grossen Anzahl anderer und zwar sehr verschiedenartiger Reaktionen zum Ausdruck gelangt. Als Ostwald die Reihenfolge, welche sich für die Stärke der Säuren aus ihrer Konkurrenz um die gleiche Base nach Thomsen's thermochemischer oder seiner eigenen volumchemischen Methode ergab, mit derjenigen verglich, in welche sich die Säuren einordnen nach ihrer Fähigkeit, Calciumoxalat in Lösung zu bringen, oder nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie Acetamid in essigsaures Ammoniak überführen, oder Methylacetat katalytisch in Alkohol und Essigsäure spalten, oder Rohrzucker invertiren, oder beschleunigend auf die Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure einwirken, da zeigte sich in allen diesen untersuchten und unter sich so verschiedenartigen Fällen, dass man stets zu der gleichen Stufenleiter für die Stärke der Säuren gelangt, welchen der obigen chemischen Prozesse man auch als Maassstab für ihre Stärke zu Grunde legt. Zu beachten ist aber, dass alle soeben aufgezählten chemischen Umsetzungen in verdünnter wässeriger Lösung vor sich gehen, und dass demgemäss obige Skala sich nur auf die Reaktionsfähigkeit unter diesen Umständen bezieht. Von der Temperatur erwies sich die Reihenfolge der Säuren ziemlich unabhängig.

---

[1]) Man sehe Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **10.** 670 (1892).

[2]) Vgl. hierzu A. A. Noyes, Ueber die Wasserstoffionabspaltung bei sauren Salzen. Zeitschr. physik. Chem. **11.** 495 (1893).

Während also über die Reihenfolge der Stärke der einzelnen Säuren Ostwald's Untersuchungen unzweifelhaften Aufschluss lieferten, bot die Ermittlung der quantitativen Verhältnisse grosse Schwierigkeiten, und die Zahlenkoefficienten, welche sich aus den einzelnen Reaktionen berechneten, wiesen häufig grosse Schwankungen auf, wenn auch zuweilen überraschende Uebereinstimmungen sich ergaben. Insbesondere variirten die Koefficienten ausserordentlich stark mit der Koncentration, und in den Fällen, wo die Koncentration der Säure sich im Verlaufe der Reaktion bedeutend änderte, wurde die Berechnung natürlich ganz unsicher. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Basen, die jedoch nur in beschränkterem Umfange durchgeführt wurde.

Diese scheinbar ziemlich komplizirten Verhältnisse wurden nun mit einem Schlage durch die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung geklärt, wie sie im Sinne des von van't Hoff zuerst (1885) erkannten und hierauf von Arrhenius (1887) auf elektrolytische Dissociation zurückgeführten exceptionellen Verhaltens der in wässeriger Lösung befindlichen Stoffe zu erfolgen hat. Die Formeln, welche hier bei Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse hinzuzuziehen sind, ergeben sich natürlich durch Specialisirung der S. 465 bis 477 entwickelten allgemeinen Gleichungen; die Eigenthümlichkeiten, welche gerade das Verhalten der Säuren und Basen darbietet und im Sinne der Anschauungen von Arrhenius darbieten muss, Eigenthümlichkeiten, die ihren Ausdruck in der altgewohnten Unterscheidung zwischen neutralen Lösungen einerseits und sauren oder basischen Lösungen andrerseits, sowie in der Statuirung eines polaren Gegensatzes zwischen beiden letzteren gefunden haben, sind nun im Lichte der Theorie von der elektrolytischen Dissociation folgendermaassen aufzufassen.

Die für die in Lösung befindlichen Säuren charakteristischen Reaktionen, welche allen Säuren gemeinsam sind und nur von den Säuren ausgeübt werden können, beruhen darauf, dass diese Körperklasse bei der Dissociation eine gleiche Molekülgattung, nämlich die positiv geladenen Wasserstoffionen $(\overset{+}{H})$ liefert; die den Säuren specifisch eigenthümlichen chemischen Wirkungen sind also auf die der Wasserstoffionen zurückzuführen; ebenso wie die z. B. allen Chloriden gemeinsamen chemischen Wirkungen aus denen der freien Chlorionen sich erklären.

Entsprechend beruhen die für die in Lösung befindlichen Basen charakteristischen Reaktionen darauf, dass diese Körperklasse bei ihrer Dissociation zur Entstehung von negativ geladenen Hydroxylionen (O Veranlassung giebt; die specifischen Wirkungen der Basen sin also die der Hydroxylionen.

Eine Lösung reagirt sauer, wenn sie freie Wasserstoffionen, un basisch, wenn sie freie Hydroxylionen im Ueberschuss enthält. Bringe wir eine saure und eine alkalische Lösung zusammen, so muss, weil di

positiven H-Ionen und die negativen OH-Ionen nicht neben einander existenzfähig sind, vielmehr wegen der äusserst schlechten Leitfähigkeit des reinen Wassers und der hieraus zu folgernden geringen elektrolytischen Dissociation desselben sofort im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$$

sich zu elektrisch neutralen Molekülen vereinigen, gegenseitige Neutralisation eintreten (S. 474). Hierin findet der polare Gegensatz zwischen sauren und basischen Lösungen seine einfache Erklärung; er beruht eben im Wesentlichen darauf, dass das den Säuren und das den Basen eigenthümliche Ion die beiden Bestandtheile des Lösungsmittels bilden, in welchem wir die Reaktionsfähigkeit studiren.

Der Begriff der „Stärke" einer Säure oder einer Basis ergiebt sich nunmehr von selbst. Vergleichen wir äquivalente Lösungen verschiedener Säuren, so wird jede einzelne um so energischer die den Säuren eigenthümlichen Wirkungen ausüben, je mehr freie Wasserstoffionen sie enthält; es ergiebt sich dies als unmittelbare Folgerung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Der Grad der elektrolytischen Dissociation bestimmt also die Stärke der Säuren. Die gleiche Ueberlegung führt zu dem Satze, dass auch die Stärke der Basen vom Grade der elektrolytischen Dissociation abhängig ist.

Nun ändert sich der Grad der elektrolytischen Dissociation mit der Koncentration in der S. 465 dargelegten gesetzmässigen Weise. In sehr grosser Verdünnung enthalten also äquivalente Lösungen der verschiedensten Säuren die gleiche Anzahl H-Ionen oder sind mit anderen Worten von gleicher Stärke, und dasselbe gilt für die Hydroxylionen der Basen. Mit zunehmender Koncentration nimmt die Dissociation ab, aber für die verschiedenen Stoffe verschieden schnell; die relative Stärke der Säuren und Basen muss sich also mit der Koncentration ändern, wie es von Ostwald auch empirisch gefunden worden ist. Nun ist die Dissociationskonstante das Maass für die Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Koncentration, also werden wir diese Grösse als das Maass der Stärke der Säuren und Basen ansehen müssen. Hiermit sind wir denn auch in dem betrachteten speziellen Falle wiederum zu dem Resultate gelangt, welches wir oben (S. 477) allgemein entwickelt haben, dass nämlich die Dissociationskoeffizienten das Maass für die Reaktionsfähigkeit aller Stoffe, z. B. auch der Säuren und Basen, bilden.

Die von Ostwald auf Grund von Untersuchungen der verschiedenartigsten Reaktionen aufgestellte Reihenfolge der Säuren muss also der Reihenfolge ihrer Dissociationskonstanten und, da mit dem Grade der elektrolytischen Dissociation die Gefrierpunktserniedrigung zunimmt, gleichzeitig auch der Reihenfolge ihrer Gefrierpunktsdepressionen in äquivalenten Lösungen entsprechen. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss vollkommen.

Der Dissociationsgrad einer Säure $\alpha$ berechnet sich bei einer bestimmten Koncentration, bei welcher ihr molekulares Leitungsvermögen $\lambda$ betragen möge (S. 350), zu

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

$\lambda_\infty$, das Leitungsvermögen bei sehr grosser Verdünnung, ergiebt sich aus dem Gesetze von Kohlrausch (S. 355) zu

$$\lambda_\infty = u + v.$$

Da nun $u$, die molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffs, meistens mehr als zehnmal so gross ist als $v$, die Beweglichkeit des negativen Radikals der Säure, so hat $\lambda_\infty$ für die verschiedenen Säuren annähernd (meistens bis auf weniger als 10 %) die gleichen Werthe und es entspricht somit die Leitfähigkeit der Säuren in äquivalenten Koncentrationen wenigstens ungefähr dem Grade der elektrolytischen Dissociation oder ihrer Stärke. Im Grossen und Ganzen ist also auch die Reihenfolge der Leitfähigkeiten identisch mit der Reihenfolge, nach welcher die Säuren ihre spezifischen Reaktionen ausüben. Dieser merkwürdige, von Arrhenius und Ostwald (1885) erkannte Parallelismus war ein wichtiges Moment, das zur Entdeckung der elektrolytischen Dissociation beitrug.

Wie man nun aus den Dissociationskoefficienten der Säuren und Basen im speziellen Falle die Betheiligung dieser Stoffe an den verschiedenen Reaktionen quantitativ berechnen kann, werden wir bei Besprechung dieser Reaktionen im Einzelnen kennen lernen.

**Hydrolytische Dissociation.** Ein sehr wichtiger Fall, in welchem das Wasser als Lösungsmittel an der Reaktion sich betheiligt, ist der der sogenannten hydrolytischen Dissociation oder kürzer „Hydrolyse", d. h. des Zerfalls eines Salzes in Basis und Säure unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers.

Die Theorie derselben ergiebt sich nach dem Früheren sehr einfach; es seien beliebige Mengen einer Säure SH und einer Basis BOH in einer grossen Wassermenge gelöst; dann werden folgende fünf Reaktionen im allgemeinen bei Aenderung des Mengenverhältnisses im einen oder anderen Sinne sich abspielen:

$$\text{I.}\quad \mathrm{SB} = \overset{-}{\mathrm{S}} + \overset{+}{\mathrm{B}}$$

$$\text{II.}\quad \mathrm{SH} = \overset{-}{\mathrm{S}} + \overset{+}{\mathrm{H}}$$

$$\text{III.}\quad \mathrm{BOH} = \overset{+}{\mathrm{B}} + \overset{-}{\mathrm{OH}}$$

$$\text{IV.}\quad \mathrm{H_2O} = \overset{+}{\mathrm{H}} + \overset{-}{\mathrm{OH}}$$

$$\text{V.}\quad \mathrm{SB} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{SH} + \mathrm{BOH}.$$

I. bis IV. sind Fälle elektrolytischer, V. ist die Gleichung der hydrolytischen Dissociation. Es seien $K_1$ bis $K_5$ die Reaktionskoefficienten

und folgende seien die Koncentrationen der reagirenden Molekülgattungen, die theils elektrisch neutral, theils Ionen sind:

$$\begin{matrix} SB & SH & BOH & \overset{+}{B} & \overset{+}{H} & \overset{-}{S} & \overset{-}{OH}; \\ C_1 & C_2 & C_3 & c_1 & c_2 & c_1' & c_2' \end{matrix}$$

durch die Versuchsbedingungen ist die Gesammtmenge des Radikals S

$$C_1 + C_2 + c_1' = m$$

und die des Radikals B

$$C_1 + C_3 + c_1 = n$$

gegeben; ferner muss

$$c_1 + c_2 = c_1' + c_2'$$

sein, d. h. die Lösung enthält positive und negative Ionen in gleicher Anzahl. Die aktive Masse des Lösungsmittels, d. h. der Moleküle $H_2O$ (ob Wasser im flüssigen Zustande diese oder eine andere Molekulargrösse besitzt, ist natürlich gleichgültig) ist sehr nahe konstant (S. 430).

Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf I bis V liefert:

$$\begin{aligned} &\text{I.}\quad K_1 C_1 = c_1 c_1' \\ &\text{II.}\quad K_2 C_2 = c_1' c_2 \\ &\text{III.}\quad K_3 C_3 = c_1 c_2' \\ &\text{IV.}\quad K_4 = c_0{}^2 = c_2 c_2' \\ &\text{V.}\quad K_5 C_1 = C_2 C_3. \end{aligned}$$

Darin ist $K_1$ die Dissociationskonstante des Salzes, die nach S. 467 für alle aus zwei einwerthigen Ionen kombinirten Salze gleich gross ist (vgl. auch w. u.), $K_2$ und $K_3$ sind die Dissociationskonstanten für die Säure und die Basis, $K_4$ ist nach S. 475 bekannt.

Multipliziren wir II und III und dividiren durch I, so wird

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} c_2 c_2'$$

und mit Berücksichtigung von IV wird

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Vergleichen wir diese Formel mit V, so wird

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Die Gleichgewichtskonstante der hydrolytischen Spaltung ist also aus den Dissociationskonstanten der reagirenden Molekülgattungen zu berechnen, d. h. der Grad der Hydrolyse ist vorherzusehn, wenn wir die Stärken der betreffenden Säure und Basis kennen.

Bei der praktischen Anwendung obiger Gleichung ist jedoch zu beachten, dass für fast völlig dissociirte Elektrolyte, nämlich für alle Neutralsalze und für sehr starke Säuren oder Basen die $K$-Werthe

nicht konstant sind (S. 466). Hier verfährt man bei der praktischen Anwendung obiger Formeln am einfachsten so, dass man diese Substanzen zunächst als völlig dissociirt behandelt und nachträglich die kleine Korrektion berechnet, die wegen der nicht ganz vollständigen Dissociation anzubringen ist.

So untersuchte Walker[1]) die Hydrolyse der Chloride einiger sehr schwacher Basen (wie z. B. Anilin) in der Weise, dass er die Menge freier Wasserstoffionen aus der Inversionsgeschwindigkeit von Methylacetat (vgl. nachf. Kap.) bestimmte. In diesem Falle geht die Hydrolyse vorwiegend im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{B} + \overset{-}{Cl} + H_2O = BOH + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}$$

oder vereinfacht

$$\overset{+}{B} + H_2O = BOH + \overset{+}{H}$$

vor sich; da wir hier nun mit grosser Annäherung wegen der starken Dissociation der Salzsäure die Koncentration der Wasserstoffionen gleich derjenigen der freien Säure, wegen der starken Dissociation des Salzes die Koncentration der $\overset{+}{B}$-Ionen gleich derjenigen des nicht zersetzten Salzes und schliesslich wegen der äusserst schwachen Dissociation der Basis die Koncentration von BOH gleich derjenigen der freien Base setzen können, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{[BOH][\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{B}]} = \frac{\text{Basis} \times \text{Säure}}{\text{Salz}} = \text{konst.},$$

die Walker in der That bestätigt fand.

In den von Walker untersuchten Fällen war die Hydrolyse trotz der Stärke der Säure merklich, weil die Basis ausserordentlich schwach war; umgekehrt hat Shields[2]) die Hydrolyse einer Anzahl Salze bestimmt, bei denen die Basis stark, die Säure hingegen sehr schwach war. Gemessen wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von hinzugefügtem Methylacetat, die der Menge freier Hydroxylionen direkt proportional ist (vgl. nachf. Kap.) und wegen der Stärke der angewandten Basis mit der Gesammtkoncentration der freien Basis fast völlig zusammenfällt. Der Grad der hydrolytischen Dissociation ergab sich so für die folgenden Salze in $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei 25°:

| | |
|---|---|
| Kaliumcyanid . . . . . | 1,12% |
| Natriumcarbonat . . . . | 3,17% |
| Kaliumphenolat . . . . | 3,05% |
| Borax . . . . . . . . . | 0,5% |
| Natriumacetat . . . . . | 0,008% |

Da in obigen Fällen die Basis sehr stark, die Säure sehr schwach ist, so geht die Reaktion wesentlich nach dem Schema, z. B.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 319 (1889).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **12.** 167 (1893).

$$\bar{O}H + HCN = \bar{C}N + H_2O$$

r sich, und da bei Anwendung reiner Salze, d. h. bei Vermeidung
es Ueberschusses an Säure oder Basis die Mengen freier Säure und
sis einander gleich sind, so liefert das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{konst. oder Basis proportional } \sqrt{\text{Salz}},$$

h. der Grad der Hydrolyse ist der Quadratwurzel aus der
ncentration des unzersetzten Salzes proportional, welche
ztere Grösse bei geringfügiger Hydrolyse von der Gesammtkoncen-
tion des Salzes nur wenig verschieden ist.

Aus der Thatsache, dass 0,1 normales Natriumacetat zu 0,008 % hydro-
irt ist, wollen wir die Dissociation des Wassers berechnen. Da die Essigsäure,
mal bei Gegenwart ihrer Salze, sehr wenig, die freie Basis (NaOH) aber so gut
völlig dissociirt ist, so betragen die Koncentrationen der Essigsäure und der
droxylionen

$$[CH_3COOH] = [\bar{O}H] = 0{,}000008 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}.$$

Die Menge freier Wasserstoffionen $[\overset{+}{H}]$ ergiebt sich aus der Gleichung

$$K\,[CH_3COOH] = [CH_3\bar{C}OO][\overset{+}{H}],$$

rin $K$, die Dissociationskonstante der Essigsäure, 0,0000178 beträgt (S. 466), und
Koncentration der negativen Ionen der Essigsäure sehr nahe gleich der des
lzes (0,1) zu setzen ist. Wir finden so

$$[\overset{+}{H}] = \frac{0{,}0000178 \, . \, 0{,}000008}{0{,}1} = 1{,}42 \times \overset{-9}{10}$$

d nach S. 475

$$c_0 = \sqrt{[\overset{+}{H}][\bar{O}H]} = \sqrt{1{,}42 \, . \, 0{,}8 \, . \, \overset{-14}{10}} = 1{,}1 \, . \, \overset{-7}{10},$$

h. reines Wasser ist bei 25° sowohl bezüglich der Wasserstoffionen wie der
droxylionen 0,11 Millionstel normal.

**Theorie der Indikatoren**[1]). Aus einer Aenderung der elektro-
ischen Dissociation, sei es in Folge von Verdünnung, sei es in Folge
mden Zusatzes, erklären sich viele der sogenannten „Farbenreak-
nen". Wir sahen bereits S. 372, dass jedes Ion seine bestimmte
htabsorption besitzt, und dass diese sich im allgemeinen ändert,
nn sich das Ion mit einem anderen verbindet. So hat Kupfer-
lorid eine grüne Farbe, die von den nicht dissociirten Molekülen
rrührt, und erst bei grossen Verdünnungen erscheint die blaue Farbe
r Kupferionen, die jedes in viel Wasser gelöste Kupfersalz aufweist.
tzt man zu einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid Salzsäure, so
ht die Dissociation zurück und die Lösung wird wiederum deutlich grün.
Die quantitative Verfolgung der allmählichen Farbänderungen
det eine sehr elegante Methode zur Untersuchung des chemischen

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1891 S. 799; Grundlagen der
lytischen Chemie, Kap. 6. II. Aufl. Leipzig 1897.

Gleichgewichts, deren Einführung in die Wissenschaft man Gladstone (1855) verdankt. Späterhin ist sie von Salet (S. 338), Magnanini[1], Lellmann (S. 482) u. A. benützt worden.

Auf derartigen Erscheinungen beruhen die in der Maassanalyse so häufig verwandten Indikatoren, d. h. Substanzen, die in saurer und basischer Lösung verschiedene Farben besitzen. Hierzu eignet sich jede schwache Säure oder Basis, deren Radikal als Ion eine andere Farbe besitzt, als im elektrisch neutralen Moleküle; die Säure oder Basis muss schwach sein, damit bereits ein sehr geringer Ueberschuss an Wasserstoff- oder Hydroxylionen eine grosse Farbänderung erzeugt. So ist Paranitrophenol ein saurer Indikator; das nicht dissociirte Molekül dieser Säure ist farblos, ihr negatives Ion ist intensiv gelb gefärbt. Ist Säure in der Lösung zugegen, so wird die ohnehin sehr geringfügige Dissociation des Indikators gänzlich zurückgedrängt und die Lösung wird farblos (S. 472). Wird hingegen eine Basis hinzugefügt, so bildet sich das stark dissociirte Salz des Paranitrophenols und die Lösung wird intensiv gelb. Ebenfalls seiner chemischen Natur nach ein saurer Indikator ist Phenolphtaleïn, das im nicht dissociirten Zustande, also bei Gegenwart einer Spur Wasserstoffionen, farblos ist. Sobald aber die Lösung alkalisch wird, bildet sich das weitgehend dissociirte Salz des Phenolphtaleïns und es kommt die intensiv rothe Farbe seines negativen Ions zum Vorschein. Methylorange ist ein Beispiel eines basisch funktionirenden Indikators; es ist in sauren Lösungen intensiv roth gefärbt, in alkalischen hingegen gelblich[2]).

Die oben mitgetheilten Erwägungen lassen gleichzeitig erkennen, wann ein Indikator brauchbar ist, d. h. scharfe Farbenumschläge giebt, und wann nicht. Ist er z. B. eine starke oder selbst nur mittelstarke Säure, so wird die Dissociation erst durch einen grossen Ueberschuss von Wasserstoffionen zurückgedrängt werden. Andrerseits aber darf er auch keine gar zu schwache Säure sein, sonst würde sich ja bei Ueberschuss von Basis das aus der Basis und dem Indikator gebildete Salz weitgehend hydrolytisch spalten, d. h. der Farbübergang würde verwaschen werden. Letzterer Umstand wird nun um so mehr ins Gewicht fallen, je schwächer die hinzugesetzte Basis ist. Phenolphtaleïn ist z. B. eine so schwache Säure, dass ihr Ammoniumsalz sehr stark hydrolytisch gespalten ist, und wenn man daher Ammoniak mit Phenolphtaleïn als Indikator titriren will, so verblasst die rothe Farbe der Ionen des Phenolphtaleïns in Folge Zusatzes von Säuren früher, ehe die zugesetzte Säure das vorhandene Ammoniak völlig neutralisirt hat. Eine erheblich stärkere Säure ist Paranitrophenol, ihr Ammoniumsalz ist wenig hydrolytisch gespalten und der Farbübergang bleibt hier scharf. Man kann also schwache Basen wohl mit Paranitrophenol, nicht aber mit Phenolphtaleïn als Indikator titriren. Bei der Titration starker Basen giebt Phenolphtaleïn etwas genauere Resultate als Paranitrophenol, weil die gelbe Farbe der negativen Ionen des stärker dissociirten Paranitrophenols schon auftritt, ehe durch das hinzugesetzte Alkali vollständige Neutralisation erzielt ist, während bei dem sehr viel schwächer dissociirten Phenolphtaleïn die rothe Farbe seiner negativen Ionen erst erscheint, wenn eine äusserst minimale Menge starker Basis im Ueberschuss hinzugesetzt ist. — Genau dieselben Betrachtungen gelten natürlich

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 1 (1891).
[2]) Vgl. hierzu F. W. Küster, Zeitschr. anorg. Chem. **13.** 136 (1897).

für basische Indikatoren, so dass wir zu folgender Regel für die Verwendung von Indikatoren gelangen. Wegen der Hydrolyse ist das Zusammentreffen einer schwachen Basis mit einer schwachen Säure zu vermeiden; sehr schwach saure Indikatoren sind daher zur Titration schwacher Basen, sehr schwach basische Indikatoren zur Titration schwacher Säuren unbrauchbar. Als Titrirflüssigkeiten verwende man stets starke Säuren oder starke Basen (Salzsäure, Bariumhydroxyd). — Ist der benutzte Indikator eine mässig schwache Säure oder Basis, so bleibt der Farbenumschlag auch bei der Titration schwacher Basen und schwacher Säuren, wenn auch mit einer kleinen Einbusse an Empfindlichkeit, brauchbar.

Bei mehrwerthigen Säuren kann es vorkommen, dass entsprechend der verschiedenen Stärke ihrer Werthigkeiten je nach der Natur des benutzten Indikators nur einige der Stufen der Dissociation zur Geltung kommen. So kann man Kohlensäure mit Methylorange überhaupt nicht, mit Phenolphtaleïn als einwerthige Säure titriren; Phosphorsäure verhält sich bei der Titration mit Methylorange wie eine einwerthige, bei der Titration mit Phenolphtaleïn wie eine zweiwerthige Säure.

**Die sogenannte „Hydrattheorie“.** Neben der in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Theorie des chemischen Gleichgewichts in Lösungen, zu welcher die auf den Fundamentalprinzipien der Verwandtschaftslehre fussenden Untersuchungsmethoden geführt haben und deren Fruchtbarkeit für die Bereicherung unserer experimentellen Kenntnisse durch ihre zahlreichen Erfolge in Evidenz gesetzt worden ist, wurde in neuerer Zeit wiederholt ein andere Auffassung geäussert, welche von ihren Vertretern als die „Hydrattheorie der Lösungen“ bezeichnet wird, obwohl ihr vorläufig noch Alles fehlt, um die Bezeichnung „Theorie der Lösungen“ zu verdienen. Weder hat jene Auffassung eine theoretische Grundlage, noch hat sie bis jetzt zur Erkenntniss irgend welcher Gesetzmässigkeiten geführt; obwohl also diese „Theorie“ den Beweis ihrer Existenzberechtigung überhaupt erst zu erbringen hat, möge sie doch der Vollständigkeit halber eine kurze Charakterisirung erfahren.

Wie Mendelejeff[1]) gefunden zu haben glaubte, erweist sich der Differentialquotient der Dichte von wässerigen Schwefelsäure- und Alkohollösungen nach dem Prozentgehalt geradlinig veränderlich; doch lässt er sich in seiner Abhängigkeit von der Koncentration nicht durch eine, sondern durch mehrere Gerade darstellen. Die Sprungstellen sollen nun bestimmten Hydraten entsprechen. Mendelejeff giebt an, die Sprungstellen in der That bei Koncentrationen, die molekularen Verhältnissen entsprechen, gefunden zu haben, nämlich bei $SO_3 + H_2O$, $SO_3 + 3H_2O$, $SO_3 + 7H_2O$, $SO_3 + 151H_2O$. Aehnliche Verhältnisse fand er bei den Alkohollösungen.

Es wurde nun alsbald darauf hingewiesen [2]), dass bei sorgfältigerer Diskussion des Beobachtungsmaterials derartige Unstetigkeiten nicht zu Tage treten. Anfechtbarer aber noch, als der experimentelle Untergrund, welcher hiernach recht unsicher zu sein scheint, sind die Ueberlegungen, welche zur Aufsuchung derartiger „Sprünge“ und ihrer theo-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 273 (1887).
[2]) Pickering, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 10 (1890).

retischen Deutung führten. Wenn wirklich die obigen Hydrate in der Lösung vorhanden wären, so würde sich doch ihr Zerfall nicht in sprungweise auftretenden Unstetigkeiten erweisen, sondern es würde, wie überall, so auch hier, eine allmähliche und durchaus kontinuirliche Aenderung des Gleichgewichtszustandes mit der Koncentration stattfinden. Ausserdem aber haben wir S. 430 gesehen, dass wenigstens bei grossen Verdünnungen nach den Forderungen des Gesetzes der chemischen Massenwirkung eine etwaige Hydratisirung des gelösten Stoffes von der Koncentration nahe unabhängig sein muss.

**Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.** Während wir uns bisher mit dem Gleichgewicht in Salzlösungen, also homogenen Systemen, beschäftigten, wollen wir nunmehr den Fall behandeln, dass feste Salze am Gleichgewicht theilnehmen. Der Satz, dass ein fester, bei der Auflösung sich dissociirender Stoff bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Löslichkeit besitzt, wie überhaupt jede feste Substanz (S. 446), gilt natürlich auch für den Fall, dass die Dissociation eine elektrolytische ist, und die Sätze, die wir früher abgeleitet haben, sind ohne weiteres auf den jetzigen Fall zu übertragen. Diese Bemerkung setzt uns in den Stand, auch den Fall, dass feste Salze am Gleichgewicht theilnehmen, vollständig zu behandeln, wie es die folgenden Beispiele klar werden erkennen lassen.

Betrachten wir zunächst der Einfachheit willen einen binären Elektrolyten, und untersuchen wir, wie seine Löslichkeit durch Gegenwart eines zweiten binären Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion geändert wird. Der Vorgang lässt sich qualitativ sofort übersehen. Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist natürlich nie ganz vollständig dissociirt, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein. Auf die Koncentration dieser ist unmittelbar der Satz (S. 445) anwendbar, dass sie bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert bleibt; setzen wir nun zur gesättigten wässerigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird in genau derselben Weise, wie wir es S. 471 fanden, die Dissociation des ersten zurückgedrängt werden und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchtheil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis der Gleichgewichtszustand wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.

Der Satz lässt sich qualitativ ohne Mühe experimentell bestätigen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen von koncentrirter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Ausscheidung von festem Kaliumchlorat. Eine

gesättigte Lösung von Bleichlorid giebt auf Zusatz einiger Tropfen eines Chlorids sofort einen weissen Niederschlag u. s. w.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit ist leicht theoretisch auch quantitativ zu behandeln. Sei $m_0$ die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und $\alpha_0$ der dieser Koncentration (ausgedrückt wie immer in g-Aequivalenten pro Liter) entsprechende Dissociationsgrad, so ist $m_0(1-\alpha_0)$ die nicht dissociirte und $m_0\alpha_0$ die dissociirte Menge des Elektrolyten. Es betrage $m$ die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Koncentration $x$ besitzen mögen; $\alpha$ sei der dazu gehörige Dissociationsgrad. Dann liefert der Satz von der konstanten Löslichkeit des nicht dissociirten Antheils

$$m_0(1-\alpha_0) = m(1-\alpha)$$

und die Anwendung der Dissociationsisotherme in beiden Fällen

$$Km_0(1-\alpha_0) = (m_0\alpha_0)^2$$
$$Km(1-\alpha) = m\alpha(m\alpha + x);$$

es muss also die Beziehung bestehen

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x),$$

woraus sich $m$ zu

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}$$

ergiebt; diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatze aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen.

Das obige Löslichkeitsgesetz, welches ich 1889 abgeleitet und experimentell verifizirt habe (S. 446), ist später von A. A. Noyes[1]) einer sehr sorgfältigen Prüfung unterzogen worden, die seine Forderungen auffallend bestätigte. So untersuchte Noyes u. A. die Beeinflussung, welche die Löslichkeit von Silberbromat durch Gegenwart von Silbernitrat und von Kaliumbromat erfuhr.

Löslichkeit von $AgBrO_3$ in Molen pro Liter:

| Zugesetzte Menge | Löslichkeit | | |
|---|---|---|---|
| | I | II | ber. |
| 0 | 0,00810 | 0,00810 | 0,00810 |
| 0,00850 | 0,00510 | 0,00519 | 0,00504 |
| 0,0346 | 0,00216 | 0,00227 | 0,00206 |

Die unter I verzeichneten Zahlen sind die Löslichkeiten bei Zusatz von $AgNO_3$, die unter II verzeichneten Zahlen diejenigen bei

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 241 (1890), **9.** 603 (1892), **26.** 152 (1898).

Zusatz von $KBrO_3$; man ersieht aus der Tabelle, dass äquivalente Mengen von $AgNO_3$ und $KBrO_3$ die Löslichkeit des Silberbromats gleich stark herunterdrücken, und zwar nahe so viel, als sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man sieht ferner, wie bereits ein verhältnissmässig kleiner Zusatz genügt, um die Löslichkeit bis auf den vierten Theil zu reduziren. — Ferner fand Noyes, dass äquivalente Mengen von Chloriden einwerthiger Basen die Löslichkeit des Thalliumchlorürs gleich stark herunterdrücken, ein weiterer Beweis für den Satz, dass diese Stoffe in äquivalenten Lösungen gleich stark dissociirt sind (S. 467). Ebenso wirkte Zusatz der Chloride der zweiwerthigen Metalle Magnesium, Calcium, Baryum, Mangan, Zink, Kupfer gleich stark erniedrigend, woraus zu schliessen, dass auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahe gleich dissociirt sind. Noyes findet auf diesem Wege folgende Werthe für den Dissociationsgrad der letztgenannten Chloride:

| Konc. | Dissociationsgrad |
|---|---|
| 0,0344 | 88,2 % |
| 0,0567 | 77,6 |
| 0,1045 | 69,4 |
| 0,2030 | 61,5 |

Die Werthe sind so berechnet, als ob die Salze nach dem Schema z. B.

$$CaCl_2 = \overset{++}{Ca} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

zerfielen; es scheint aber zweifellos, dass gleichzeitig eine Dissociation nach dem Schema

$$CaCl_2 = \overset{+}{CaCl} + \overset{-}{Cl},$$

wenn auch in wohl nur sehr geringem Betrage, vor sich geht. $CdCl_2$ ist im Vergleich zu obigen Salzen viel weniger dissociirt. In der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung besitzt man also bei geeigneter Wahl der schwer löslichen Substanz ein für jede Ionenart anwendbares Mittel zur Bestimmung der Anzahl, mit der sie in einer Lösung enthalten ist.

Als ein Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung te närer Elektrolyte untersuchte Noyes die Abnahme der Löslichke von Bleichlorid durch die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink un Mangan. Wie vorherzusehen, wirkten diese Zusätze gleich stark; di Grösse der Beeinflussung ergiebt sich aus dem Satze, dass das Produk aus den Bleiionen und dem Quadrat der Chlorionen konstant sein muss. Bedeutet wie oben $m_0$ die Löslichkeit von $PbCl_2$ in reinem Wasser und $m$ diejenige nach Zusatz von $x$ Chlorionen, $\alpha_0$ die ursprüngliche

Dissociation und $\alpha$ diejenige nach dem Zusatz, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$
$$(m_0 \alpha_0)^3 = m \alpha (m \alpha + x)^2.$$

Da Bleichlorid ebenso stark dissociirt ist, wie die hinzugefügten Chloride, so ist $x$ gleich der mit $\alpha$ multiplizirten hinzugefügten Menge des Chlorids. So fand Noyes

| Zugesetzte Menge | $\alpha$ | $m$ | |
|---|---|---|---|
| | | gef. | ber. |
| 0,05 | 0,697 | 0,0502 | 0,0522 |
| 0,10 | 0,661 | 0,0351 | 0,0351 |
| 0,20 | 0,605 | 0,0218 | 0,0176 |

$$m_0 = 0,0777; \ \alpha_0 = 0,733.$$

Die Werthe von $\alpha$ sind der obenstehenden Tabelle entnommen; die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist ziemlich gut.

Um ein schwerlösliches Salz möglichst weitgehend auszufällen, wird man also zweckmässig einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzusetzen, um so die Löslichkeit des ausgefällten Stoffes herabzudrücken. Es genügt jedoch, zumal bei sehr schwer löslichen Stoffen, ein sehr geringer Ueberschuss. Beispielsweise ist die Koncentration einer an Chlorsilber gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur etwa $^1/_{100000}$ normal; fügen wir Chlorionen, um Silber auszufällen, auch nur bis zur Koncentration $^1/_{1000}$ normal im Ueberschusse hinzu, so sinkt die Koncentration der Silberionen, wie aus den oben abgeleiteten Formeln sofort ersichtlich, bereits auf den Normalgehalt von $^1/_{10000000}$[1]). — Merklich löslich ist Bleisulfat, daher die Vorschrift der analytischen Chemie, diese Substanz nicht mit reinem, sondern mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auszuwaschen, wodurch ihre Löslichkeit auf einen analytisch kleinen Betrag herabgedrückt wird.

Wie Noyes ferner experimentell und theoretisch nachwies, muss umgekehrt die Löslichkeit eines Salzes zunehmen, wenn man einen zweiten Elektrolyten hinzufügt, der mit dem ersten kein Ion gemeinsam besitzt. Fügen wir, um beim oben besprochenen Falle zu bleiben, zum Silberbromat etwa Kaliumnitrat, so werden sich in der Lösung eine Anzahl Silbernitrat- und Kaliumbromatmoleküle bilden; die Folge davon wird eine Abnahme von Silberbromatmolekülen sein, welche vom festen Salze ersetzt werden muss. In diesen sowie analogen Fällen ist die Zunahme der Löslichkeit übrigens nur eine kleine; sie muss aber sehr gross werden, wenn man z. B. Salpetersäure zu einer ge-

---

[1]) Vgl. hierüber die interessante Studie von C. Hoitsema, Zeitschr. physik. Chem. **20.** 272 (1896).

sättigten Lösung von Silberacetat hinzufügt, weil hier wegen der Kleinheit der Dissociationskonstante der Essigsäure eine sehr erhebliche Menge nicht dissociirter Essigsäuremoleküle in Folge des Zusatzes gebildet wird und daher, damit das Produkt von Silberionen und Acetionen wieder seinen früheren Werth erreicht, eine erhebliche Menge festen Silberacetats in Lösung gehen muss. Ebenso erklärt sich auch die bekannte Thatsache, dass Kaliumoxalat sich in starken Säuren löst, das Produkt der Koncentrationen der Kaliumionen und Oxalsäureionen (sogenanntes „Löslichkeitsprodukt") wird sehr verkleinert, wenn eine starke Säure zugegen ist, deren Wasserstoffionen mit den Ionen der Oxalsäure zusammentreten und so ihre Koncentration herabsetzen; damit das Gleichgewicht sich herstellt, müssen weitere, unter Umständen sehr erhebliche Mengen von Kaliumoxalat in Lösung gehen. Um noch ein weiteres, analoges Beispiel zu erwähnen, so löst sich Zinksulfid reichlich in starken Säuren, deren Wasserstoffionen die doppelt negativ geladenen Schwefelionen des Zinksulfids weitgehend addiren; schwache Säuren lösen es nicht, weil hier die Koncentration der Wasserstoffionen zu gering ist. Fügt man daher zu einer sauren Lösung eines Zinksalzes Natriumacetat, so wird in Folge Bildung der wenig dissociirten Essigsäure die Koncentration der Wasserstoffionen auf einen hinreichend kleinen Betrag gebracht, um eine genügende Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff zu erzielen.

Es ist eine bekannte und für die analytische Chemie wichtige Thatsache, dass sich Calciumoxyd reichlich in Wasser bei Gegenwart von Ammoniumsalzen löst. Für das Lösungsgleichgewicht des Calciumhydroxyds gilt die Gleichung

$$[Ca]\,[OH]^2 = \text{konst.},$$

bei Gegenwart von Ammoniumionen findet nun aber eine reichliche Addition von Hydroxylionen statt, indem sich das äusserst schwach elektrolytisch dissociirte Ammoniumhydroxyd bildet. — Ebenso erklärt sich die relativ grosse Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Lösungen von Ammoniumsalzen, wie auch die Erscheinung, dass Magnesiumsalze durch Ammoniak gar nicht oder nur unvollkommen gefällt werden [1].

Unter Umständen muss, wie sich vorhersehen lässt, auch das Wasser selber vermöge seiner Ionenspaltung die Löslichkeit verändern, nämlich dann, wenn die zu lösende Substanz vom Wasser hydrolytisch gespalten wird. Bringen wir z. B. das schwerlösliche Baryumkarbonat mit Wasser in Berührung, so werden die Wasserstoffionen des Wassers $CO_3$-Ionen addiren, um die äusserst wenig dissociirte Verbindung $H\overline{CO_3}$ zu bilden, während gleichzeitig die Koncentration der Hydroxylionen ebenso stark ansteigt, wie Wasserstoffionen addirt werden.

Man kennt jedoch auch Fälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes nicht erniedrigt, sondern gesteigert wird; so erhöhen Kaliumnitrat und Bleinitrat gegenseitig die

[1]) Vgl. darüber die eingehende Untersuchung von J. M. Lovén, Zeitschr. anorg. Chem. **11.** 404 (1896).

lichkeit, Quecksilberchlorid wird von salzsäurehaltigem Wasser reichler gelöst als von reinem u. s. w. Allein die nähere Untersuchung ser Fälle hat gelehrt, dass es sich hier nur um scheinbare Ausmen des allgemeinen Gesetzes handelt; wie nämlich Le Blanc und yes[1]) in den erwähnten und einer Reihe anderer Fälle nachwiesen, det hier die Bildung neuer komplexer Moleküle statt, d. h. das lichkeitsprodukt wird durch den Zusatz des gleichionigen Salzes ht vergrössert, wie es sonst der Fall ist, sondern vermindert, indem e Addition einer Ionengattung seitens des Zusatzes stattfindet (vgl. h S. 500—502).

Derartige anomale Löslichkeitserscheinungen sind sogar sehr htig für das Studium der in Lösung befindlichen komplexen Salze, es im Verhältnis zu seiner ausserordentlichen Wichtigkeit für die rganische Chemie noch wenig erforschten Gebietes. — Als ein Beiel, wie hier häufig durch relativ einfache Versuche schnell Aufrung gewonnen werden kann, sei eine Arbeit von A. A. Noyes und R. Whitney[2]) erwähnt. Kalilauge sowohl wie Natronlauge erdrigen nicht nur nicht die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds, dern vermögen sogar erhebliche Mengen dieser schwer löslichen bstanz aufzunehmen. Es ergab sich nun, dass der Gefrierpunkt der sungen sich durch Zusatz des Aluminiumhydroxyds nicht änderte. raus ist zu schliessen, dass bei der Auflösung die Reaktion

$$\bar{O}H + Al(OH)_3 = Al\bar{O}(OH)_2 + H_2O$$

sich geht, d. h. es wird in der That durch die Aufnahme des uminiumhydroxyds die Molekülzahl in der Lösung nicht geändert. m Kaliumaluminat kommt also in Lösung die Formel $KAlO(OH)_2$ r $KAlO_2$ zu (zwischen letzteren beiden Annahmen kann nach den tigen Methoden ebenso wenig entschieden werden, wie es auch gewiss ist, ob Ammoniak in wässeriger Lösung als $NH_3$ oder $NH_4OH$ handen ist).

**Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf stark disiirte Elektrolyte.** Bereits früher wurde betont, dass die Gleichung Dissociationsisotherme für weitgehend dissociirte Elektrolyte, z. B. Neutralsalze, nicht zutrifft. Das Massenwirkungsgesetz liefert für äre Elektrolyte die Beziehung

$$K.c = c_1 . c_2.$$

Mit Hülfe systematisch durchgeführter Löslichkeitsbestimmungen ben A. A. Noyes und Abbot[3]) den wichtigen Nachweis erbracht, s bei konstantem $c$ (Koncentration der nicht dissociirten Moleküle), o z. B. bei Gegenwart des Elektrolyten in fester Form, das Produkt beiden Ionenkoncentrationen $c_1 . c_2$ konstant, d. h. unabhängig von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 385 (1890).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **15.** 694 (1894).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 125 (1895).

den relativen Mengen der beiden Ionen ist; hingegen ist bei stark dissociirten Elektrolyten $c_1 . c_2$ nicht $c$ proportional, sondern wächst mit zunehmender Koncentration langsamer, als es sein sollte, d. h. die aktive Masse der Ionen ist nicht der Koncentration genau proportional, sondern wächst etwas langsamer, als der Koncentration proportional und zwar scheinen die Abweichungen von direkter Proportionalität für alle einwerthigen Ionen nahe gleich zu sein (vgl. auch S. 466). — Eine quantitative Untersuchung über die Zunahme der aktiven Masse mit der Koncentration wäre von höchster Bedeutung für die exakte Behandlung chemischer Gleichgewichte in Salzlösungen; die gewöhnlich eingeführte, auch von uns der Einfachheit willen in den vorstehenden Entwicklungen gemachte Annahme, dass die aktive Masse der Ionen, wie die der übrigen Molekülgattungen, direkt ihrer Koncentration proportional sei, ist nach dem Obigen nur annähernd richtig, wenn sie auch in den meisten Fällen für praktische Zwecke hinreichend erfüllt ist.

Die oben abgeleiteten Gesetze der Löslichkeit gelten übrigens hiernach streng; bei Gegenwart des Elektrolyten als Bodenkörpers ist sowohl $c$ wie $c_1 . c_2$ konstant.

**Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung.** Auch dieser allgemeine Fall erledigt sich einfach durch den Satz, dass die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

Ein hierher gehöriges Beispiel ist bereits von Guldberg und Waage (1867) untersucht worden, nämlich der Gleichgewichtszustand zwischen dem schwer löslichen Baryumsulfat und -karbonat, und den in Lösung befindlichen Sulfaten und Karbonaten des Kaliums. Im Sinne der älteren Auffassung würde es sich hier um die Reaktion

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{K_2CO_3} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{K_2SO_4}$$

handeln, und demgemäss würde sich die Beziehung ergeben, dass das Verhältniss des in Lösung befindlichen Karbonats zu dem des Sulfats konstant ist. Guldberg und Waage, die $a$ Aequivalente Kaliumkarbonat und $b$ Aequivalente Kaliumsulfat in wässeriger Lösung auf überschüssiges festes Baryumsulfat einwirken liessen und die Menge $x$ des nach hinreichend langer Zeit gebildeten festen Baryumkarbonats bestimmten, fanden in der That obiges Verhältniss, nämlich $\frac{a-x}{b+x}$ annähernd konstant, wie folgende Tabelle zeigt:

| $b$ | $a$ | $x$ | $\frac{a-x}{b+x}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 3,5 | 0,719 | 3,9 |
| 0 | 1 | 0,176 | 4,7 |
| 0,25 | 2 | 0,200 | 4,0 |
| 0,50 | 2 | 0,000 | 4,0 |

Allein obige Auffassung führt häufig zu mit der Erfahrung schlecht stimmenden Resultaten, weil eben die elektrolytische Dissociation berücksichtigt werden muss. Darnach verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$\underset{\text{fest}}{BaSO_4} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{CO_3}} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{BaCO_3} + \underset{\text{gel.}}{\overset{=}{SO_4}}$$

und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu dem Schlusse, dass im Gleichgewicht das Verhältniss der in Lösung befindlichen $SO_4$-Ionen zu den $CO_3$-Ionen konstant sein muss. Ausserdem verlaufen in der Lösung bei einer Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne obiger Reaktion gleichzeitig die Nebenreaktionen

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{SO_4} \text{ und } K_2CO_3 \rightleftarrows 2\overset{+}{K} + \overset{=}{CO_3},$$

denen mittels der Gleichung der Dissociationsisotherme Rechnung zu tragen ist. Beachtet man aber, dass diese beiden Elektrolyte als analog konstituirt bei gleicher Koncentration gleiche Dissociation besitzen und demgemäss in gemeinschaftlicher Lösung im gleichen Dissociationszustande sich befinden (S. 473), so ergiebt sich daraus, dass auch die Gesammtmenge von in der Lösung befindlichem Sulfat in einem konstanten Verhältniss zum Karbonat stehen muss. Also nur gewissermaassen zufällig führt hier auch die ältere Auffassung zum richtigen Resultate; in anderen Fällen versagt sie durchaus (z. B. bei Erklärung der S. 492—497 mitgetheilten Beobachtungen) und die Widersprüche lösen sich nur durch Zuhülfenahme der elektrolytischen Dissociationstheorie.

Allein die neueren Anschauungen führen uns noch einen Schritt weiter. Aus den Löslichkeitsgesetzen S. 493 folgt, dass bei Gegenwart festen Baryumkarbonats und Baryumsulfats das Produkt von Ba-Ionen und $CO_3$-Ionen und dasjenige von Ba-Ionen und $SO_4$-Ionen konstant sein muss; nun ist nach den oben mitgetheilten Messungen das Verhältniss dieser Produkte rund 4,0. Da ferner das Karbonat und Sulfat des Baryums zweifellos gleich stark dissociirt sind, so ist 4,0 gleichzeitig das Verhältniss der Mengen nicht dissociirten Karbonats und Sulfats in den gesättigten Lösungen dieser Stoffe. Da schliesslich die für sich gesättigten Lösungen dieser beiden Stoffe wegen ihrer Schwerlöslichkeit weitgehend dissociirt sind, so ist 4,0 nach den S. 466 mitgetheilten Regeln gleichzeitig das Verhältniss der Quadrate der Gesammtkoncentrationen der beiden gesättigten Lösungen [1]).

Uebergiesst man festes Chlorsilber mit einer Lösung von Bromkalium, so muss, wie sich in ganz analoger Weise zeigen lässt, das in der Lösung befindliche Brom grossentheils durch Chlor ersetzt werden, indem sich die äquivalente Menge Chlorsilber in Bromsilber verwandelt, weil Bromsilber erheblich schwerer löslich ist, als Chlorsilber; die

[1]) Bei der Prüfung dieser Folgerung der Theorie ist zu beachten, dass eine gesättigte Lösung von Baryumkarbonat in reinem Wasser merklich hydrolysirt ist (S. 496).

Erfahrung bestätigt dies. Aus den Löslichkeiten des Chlor- und Bromsilbers lässt sich bei gegebener Koncentration des Bromkaliums der Gleichgewichtszustand angeben, dem das System zustrebt.

Zusammenfassend sei schliesslich folgende Bemerkung über die theoretische Behandlung des Gleichgewichts zwischen einer Salzlösung und beliebig viel festen Salzen gemacht. Für jede Molekülgattung, die man aus den Ionen kombiniren kann, existirt eine Dissociationskonstante, die das Verhältniss angiebt zwischen der Koncentration dieser Molekülgattung und dem Produkt derjenigen der Ionen, aus der sie kombinirt ist; jede solche Molekülgattung besitzt ferner eine bestimmte Löslichkeit, d. h. es existirt ein bestimmter Werth der Koncentration, über den hinaus sie (Uebersättigung ausgeschlossen) nicht zu wachsen vermag, ohne dass sie in fester Form ausfällt, und der, so lange diese Molekülgattung als festes Salz mit der Lösung in Berührung ist, unter allen Umständen ungeändert bleibt. Kennt man die Werthe der Dissociationskonstanten und der Löslichkeiten sämmtlicher Molekülgattungen, so ist das Gleichgewicht in der Lösung vollständig bestimmt und man vermag, wenn die Gesammtmengen jedes Radikals bekannt sind, anzugeben, wieviel von jedem Radikal als freies Ion und wieviel an andere Ionen gebunden theils als elektrisch neutrales Molekül in Lösung, theils in Gestalt festen Salzes ausserhalb der Lösung sich befindet.

Die Dissociationskoefficienten bestimmen also die Anzahl elektrisch neutraler Moleküle in der Lösung, die Löslichkeitskoefficienten die Anzahl derer, die auskrystallisiren. Während wir über die Grösse jener eine Anzahl allgemeiner empirischer Regeln aufstellen konnten, fehlen solche fast gänzlich bei den Löslichkeiten; so besitzen zwar alle binären Salze einwerthiger Ionen gleiche Dissociation (S. 467), aber nicht entfernt gleiche Löslichkeit [1]). Letztere ist übrigens auch für polymorphe Modifikationen desselben Salzes verschieden.

Bisweilen krystallisiren, wie schon wiederholt erwähnt (S. 119 und 460), die Salze nicht in reinem Zustande, sondern als isomorphes Gemisch aus der Lösung aus; hierfür gilt die Regel, dass die Löslichkeit jeder Molekülgattung im Gemische immer kleiner ist, als für sich allein. Einfach liegen wiederum die Verhältnisse, wenn eine verdünnte feste Lösung auskrystallisirt; dann sind die früher entwickelten Prinzipien über das Gleichgewicht zwischen Phasen variabler Zusammensetzung unmittelbar auf diesen Fall zu übertragen (siehe auch nächstfolgenden Abschnitt).

**Normale und anomale Reaktionen** [2]). Die vorstehenden Entwicklungen liefern uns gleichzeitig den Grund der seit lange bekannten

[1]) Man verdankt F. Kohlrausch eine Statistik der nach Obigem so überaus wichtigen Löslichkeiten vieler Salze; Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 8. 90 (1897).

[2]) Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3. 596 (1889); vgl. auch das S. 489 citirte, in mehr populärer Form geschriebene und daher dem Anfänger besonders zu empfehlende Werkchen des gleichen Autors.

atsache, dass die Reaktionen der anorganischen Chemie, d. h. der zlösungen, durch grosse Uebersichtlichkeit ausgezeichnet sind. Man bekanntlich für die meisten Radikale im Besitze sogenannter typi- her Reaktionen; alle Säuren färben Lackmus roth, alle Basen ben Lackmus blau, alle Chloride werden durch Silbersalze ge- t u. s. w. Diese Thatsache ist eine nothwendige Folgerung der sociationshypothese der Elektrolyte; alle Säuren enthalten das gleiche asserstoffion, alle Basen das gleiche Hydroxylion, alle Chloride das iche Chlorion u. s. w., und jene typischen Reaktionen gewisser rperklassen sind die spezifischen Reaktionen des Ions, das ihnen ge- insam ist. Wie in allen Punkten, so ist auch das Verhalten der ektrolyte bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit ein deutlich additives.

Natürlich brauchen nicht alle Elektrolyte, die ein Radikal ent- ten, nothwendig auch die typischen Reaktionen dieses Radikals zu gen; sie müssen es nur dann, wenn sie dieses Radikal eben auch hinreichender Koncentration (s. w. u.) als freies Ion enthalten. zeigt essigsaures Natron nicht die Reaktion des Wasserstoffions, il der in ihm enthaltene Wasserstoff sich nicht als freies Ion, son- n gebunden an den negativen Komplex des Salzes in der Lösung indet. Kaliumplatinchlorid oder monochloressigsaures Natron zeigen ht die typischen Reaktionen des Chlors, weil sie dies Element nicht freies Ion, sondern gebunden an den Komplex $PtCl_6$ bezw. $CH_2ClCOO$ halten. Auf diese Weise erklärt sich der Gegensatz zwischen den enannten normalen und anomalen Reaktionen gewisser dikale; die anomalen Reaktionen sind eben die des neugebildeten enkomplexes.

Schon früher (S. 457) erwähnten wir, dass Bromkalium Brom zu liren vermag, indem sich das Salz $KBr_3$ bildet; ebenso erklärt sich Vermehrung der Löslichkeit von Jod in jodkaliumhaltigen Lösungen rch Bildung des Kaliumtrijodids, d. h. es entsteht das komplexe Ion

im Sinne der Gleichung

$$\overset{-}{J} + J_2 = \overset{-}{J_3};$$

nmoniak bildet mit Silberionen den neuen Komplex

$$2\overset{+}{Ag} + 3NH_3 = (NH_3)_3\overset{++}{Ag_2};$$

ankalium vermag Silberionen weitgehend zu addiren; hier bildet sich komplexes Ion im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{Ag} + 2\overset{-}{Cy} = \overset{-}{AgCy_2};$$

s. w.

Natürlich sind die komplexen Ionen mehr oder weniger weit- hend in die Komponenten dissociirt, und man findet hier alle mög- hen Abstufungen. So ist das Ion $J_3$ sehr beträchtlich dissociirt, die sung von Kaliumtrijodid wirkt demgemäss ähnlich wie eine Lösung n freiem Jod. Relativ wenig ist das Ion $(NH_3)_3Ag_2$ dissociirt; denn

eine Lösung von Silbernitrat, die Ammoniak enthält, giebt mit einem Chlorid versetzt keine Chlorsilberfällung, d. h. das Koncentrationsprodukt Silberionen $\times$ Chlorionen bleibt unter dem des Löslichkeitsproduktes ($10^{-10}$ nach S. 495). Wohl aber ist eine Fällung durch Zusatz von Jodiden zu erzielen, d. h. das betrachtete Ion dissociirt soweit Silberionen ab, dass das Koncentrationsprodukt Silberionen $\times$ Jodionen über den Werth des Löslichkeitsproduktes des Jodsilbers gelangt (ca. $10^{-16}$). Ausserordentlich fest sind die Silberionen im komplexen Ion $Ag(Cy)_2$ gebunden, denn hier bleibt die Fällung auch bei Jodsilber aus; wohl aber fällt Schwefelwasserstoff das offenbar ganz ungeheuer wenig lösliche Schwefelsilber. — Durch die vorstehenden Entwicklungen gelangen wir gleichzeitig zu einer strengen Klassifikation der Doppelsalze. Die eigentlichen Doppelsalze sind die isolirten Punkte der Mischungsreihe, welche die Komponenten bilden (S. 181 und 460); diese zerfallen bei ihrer Auflösung fast völlig in die Einzelsalze und es sind ihre Ionen demgemäss einfach die der Komponenten. Ganz anders sind die auch bisweilen fälschlich als Doppelsalze bezeichneten Stoffe, wie Kaliumplatinchlorid, Ferrocyankalium u. dergl. aufzufassen; diese verhalten sich in der Lösung wie ein einheitlicher Elektrolyt, indem sie ein einziges elektrisch neutrales Molekül und eine Reihe von Ionen liefern; die soeben erwähnten Stoffe sind einfach Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure u. s. w. und sie enthalten demgemäss keine oder nur ungeheuer wenig Platinionen, Eisenionen u. s. w.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen gerade die Ionen, wie sie ja auch durchaus den Charakter gesättigter Verbindungen besitzen (S. 347), im hohen Maasse befähigt zu sein, Molekülverbindungen zu bilden. Das systematische Studium der komplexen Ionen verspricht daher neues Licht über die Natur der Verbindungen überhaupt zu liefern, welche sich dem Valenzschema nicht unterordnen; bereits S. 348 wurde auf gewisse hier vorhandene Regelmässigkeiten hingewiesen.

Man darf sich jedoch keineswegs zu der Annahme verleiten lassen, als ob alle charakteristischen Reaktionen Ionenreaktionen seien; im Gegentheil wird im allgemeinen jede Molekülgattung, sowohl Ion wie elektrisch neutrales Molekül, ihre eigenthümliche und deshalb typische Reaktion aufweisen. Ein schönes hierhergehöriges Beispiel haben Angeli und Boeris (Acad. Linc. [1892] [5] **1.** II 70) erbracht. Bekanntlich zerfällt eine wässerige Lösung von Ammoniumnitrit beim Erwärmen in Wasser und Stickstoff, und zwar um so leichter, je koncentrirter die Lösung ist; in sehr verdünnten Lösungen, wo nur die Ionen $\overset{+}{NH_4}$ und $\overset{-}{NO_2}$ vorhanden sind, bleibt die Reaktion sogar ganz aus. Man muss also schliessen, dass nur die nicht dissociirten Moleküle $NH_4NO_2$ der Reaktion

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

fähig sind; die genannten Forscher konnten in der That nachweisen, dass durch Hinzufügen eines anderen gleichionigen Salzes (z. B. Chlorammonium oder Natriumnitrit), wodurch die elektrolytische Dissociation des Ammoniumnitrits zurückgedrängt wird, die Stickstoffentwicklung entsprechend vermehrt wird, während Salze, die kein Ion mit dem Ammoniumnitrit gemeinsam haben, unwirksam sind. — Aehnlich scheint es, als ob die oxydirende Wirkung der Salpetersäure ausschliesslich oder vorwiegend von der Molekülgattung $HNO_3$, weniger oder gar nicht von den Ionen $\overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3}$ herrührt u. s. w.

**Vertheilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase.** Auf diesen Fall ist der allgemeine Vertheilungssatz (S. 451) anzuwenden, doch ist zu beachten, dass die Ionen bei der Vertheilung sich ebenso wenig wie bei der Diffusion (S. 357) in wägbarer Menge trennen können.

Am einfachsten verfährt man bei der Anwendung des Vertheilungssatzes daher in der Weise, dass man die Koncentrationen der elektrisch neutralen Molekülgattungen in beiden Phasen einander proportional setzt. Da ausserdem die Koncentrationen der freien Ionen im Gasraume oder in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln einen ganz verschwindenden Betrag besitzen, so folgt daraus für die Vertheilung der Ionen, dass letztere so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen.

Einige Beispiele (vgl. auch die S. 457 mitgetheilte Tabelle) mögen das Gesagte erläutern. Der Partialdruck der Salzsäure über ihrer wässerigen Lösung ist nach Vorstehendem einfach proportional der Anzahl nicht dissociirter Moleküle in der Lösung; vertheilt sich ein Elektrolyt zwischen Wasser und Aether, so muss Proportionalität bestehen zwischen den elektrisch neutralen Molekülen im Wasser und der Koncentration im Aether. Nun nimmt mit zunehmender Verdünnung die Zahl der elektrisch neutralen Moleküle im Wasser viel schneller ab, als der Koncentration proportional, und bei sehr geringen Koncentrationen muss demgemäss die Dampfspannung von Elektrolyten sowohl, wie auch ihre Löslichkeit in einem zweiten Lösungsmittel, das mit der wässerigen Lösung in Berührung ist, ausserordentlich klein werden. Man kann daher z. B. aus verdünnter Salzsäurelösung reines Wasser abdestilliren; schüttelt man die hinreichend verdünnte wässerige Lösung einer organischen Säure mit Benzol, so werden nur äusserst minimale Spuren der Säure in letzteres übergehen, selbst wenn sie in Benzol viel leichter löslich sein sollte, als in Wasser. Erheblich flüchtiger ist die nur sehr wenig dissociirte Blausäure, schon verdünnte Lösungen zeigen ihren charakteristischen Geruch, wie es auch die Lösungen der Salze dieser Säure thun, die nach S. 488 merklich hydrolysirt sind, d. h. frei Blausäure enthalten.

Die nachfolgende Tabelle enthält nach Kuriloff (S. 464) die Vertheilung der in Wasser sehr stark dissociirten Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser; $c_1$ und $c_2$ sind die Koncentrationen (Normalgehalt) in beiden Lösungsmitteln, $\alpha$ der Grad der elektrolytischen Dissociation.

| $c_1$ | $c_2$ | $\frac{c_1}{c_2}$ | $\alpha$ | $\frac{c_1}{c_2(1-\alpha)}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,09401 | 0,02609 | 3,6 | 0,9027 | 38 |
| 0,0779 | 0,02080 | 3,7 | 0,9104 | 41 |
| 0,06339 | 0,01963 | 3,2 | 0,9138 | 37 |
| 0,06184 | 0,01882 | 3,3 | 0,9164 | 39 |
| 0,0359 | 0,01320 | 2,7 | 0,9353 | 42 |
| 0,01977 | 0,00973 | 2,0 | 0,9463 | 38 |
| | | | Mittel | 39 |

Obwohl also die nichtdissociirten Moleküle der Pikrinsäure in Benzol 39mal löslicher sind, als in Wasser, würde sie bei sehr grossen Verdünnungen fast völlig ins Wasser gehen.

Der Fall, dass sich Ionen zwischen einer flüssigen und einer metallischen Phase vertheilen, tritt z. B. beim Schütteln von Quecksilber mit einer verdünnten Silbernitratlösung ein; Quecksilberionen gehen theilweise unter gleichzeitiger Ausfällung von Silber in Lösung. Es lässt sich dies Gleichgewicht mit Hülfe des Massenwirkungsgesetzes behandeln (vgl. darüber die interessante Studie von Ogg, Dissertation, Göttingen 1898; erscheint demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem.).

Die ganz exceptionelle Stellung gerade des Wassers als Lösungsmittels, welche sich in der Fähigkeit zeigt, die in ihm gelösten Stoffe elektrolytisch zu dissociiren und ihnen ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit zu ertheilen, erscheint nun in einem neuen Lichte. Hand in Hand mit obigen Eigenschaften geht das deutlich ausgesprochene Vermögen des Wassers, die letzten Theile gelöster Substanz fremden Lösungsmitteln gegenüber mit ausserordentlicher Zähigkeit festzuhalten. Gleichbedeutend mit der Annahme, dass Wasser in besonderem Maasse die Fähigkeit besitzt, in ihm gelöste Stoffe elektrolytisch zu dissociiren, ist diejenige, dass die Ionen im Wasser eine ganz besonders grosse Löslichkeit besitzen [1]).

## V. Kapitel.

# Chemische Kinetik.

**Allgemeines.** Die Hypothese von Guldberg und Waage, wonach der totale Fortschritt einer in einem homogenen System verlaufenden Reaktion gegeben ist durch die Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welchen der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts und umgekehrt sich vollzieht, enthält, wie schon früher (S. 403) betont, das Grundgesetz der chemischen Kinetik. Es ist hiernach in jedem Augenblick die Geschwindigkeit einer Reaktion, d. h. die in einem Zeitmomente im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts umgesetzte Menge dividirt durch das Zeitmoment, gegeben durch die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von links nach rechts, multiplizirt mit den aktiven Massen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen, vermindert um die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von rechts nach links, wiederum multiplizirt mit den aktiven Massen der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Molekülgattungen.

Findet also z. B. eine homogene Reaktion nach dem einfachen Schema

$$A_1 + A_2 = A_1' + A_2'$$

[1]) Eine weitere Reihe von Untersuchungen, in denen die in diesem Kapitel mitgetheilten Methoden zur Untersuchung spezieller Probleme der anorganischen Chemie zur Anwendung gelangt sind, findet man in den neueren Jahrgängen der Zeitschr. f. physik. Chem. und der Zeitschr. f. anorg. Chem.

att, und sind $c_1$ und $c_2$, $c_1'$ und $c_2'$ die Koncentrationen der vier ·agirenden Molekülgattungen $A_1$, $A_2$, $A_1'$, $A_2'$, bedeutet ferner $dc_1$ ie Abnahme, welche $c_1$ in dem Zeitmoment $dt$ erfährt, wo dann atürlich diejenige von $c_2$ ebenso gross ist, so wird die Reaktions-eschwindigkeit in jedem Augenblicke

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1c_2 - k'c_1'c_2',$$

'orin $k$ und $k'$ die Geschwindigkeitskoefficienten der beiden entgegen-esetzten Reaktionen bedeuten; betheiligt sich ein Stoff mit $n$ Molekülen nstatt mit einem, so tritt natürlich $c^n$ anstatt $c$ in die Gleichung ein. 'ie Geschwindigkeitskoefficienten sind bei konstanter Temperatur kon-:ant, nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur ausser-rdentlich stark zu; die Anwendung obiger Grundgleichung ist dem-emäss statthaft nur unter der Voraussetzung, dass die Reaktion sotherm verläuft, dass also nicht etwa die beim Fortschritt er Reaction entwickelte oder absorbirte Wärme eine Tem-eraturänderung des Systems verursacht.

Es seien nun zur Zeit $t = 0$ die Koncentrationen der vier Sub-:anzen $a_1$, $a_2$, $a_1'$, $a_2'$, und es habe sich zur Zeit $t$ die Menge g-Molekel der Substanz $a_1$ und demgemäss auch $a_2$ umgesetzt; dann ird obige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a_1 - x)(a_2 - x) - k'(a_1' + x)(a_2' + x);$$

ei Kenntniss von $k$ und $k'$ und bei Berücksichtigung der Anfangs-edingung, dass zur Zeit $t = 0$ auch $x = 0$ ist, gelangt man durch ntegration zu einer völligen Beschreibung des Reaktionsverlaufes, und benso hat man zu verfahren, wenn der Reaktionsverlauf durch eine leichung mit beliebig vielen reagirenden Molekülgattungen gegeben st. Die Ermittlung der Koncentrationsverhältnisse im Gleichgewichts-ustande $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ ergiebt, wie im zweiten Kapitel dieses Buches aus-ührlich dargelegt, das Verhältniss der beiden Geschwindigkeits-onstanten.

Eine wesentliche Vereinfachung bietet nun der Fall, den wir bei er weitaus grössten Mehrzahl der bisher auf ihren Verlauf unter-uchten Reaktionen antreffen werden, dass nämlich die Reaktion fast ollständig in dem einen Sinne der Gleichung, z. B. von links nach echts, verläuft; es bedeutet dies, dass von den beiden partiellen leaktionsgeschwindigkeiten die eine sehr gross gegen die andere, oder ass $k$ sehr gross gegen $k'$ zu setzen ist. Dann reduzirt sich die rechte eite der Differentialgleichung auf das positive Glied und man erhält infach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional em Produkte der aktiven Massen der auf der linken Seite der Re-ktionsgleichung stehenden Molekülgattungen.

Die Integration der Differentialgleichung des chemischen Um-atzes ergiebt in allen Fällen das Resultat, dass das Gleichgewicht streng

genommen erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird; erst für $t = \infty$ wird $\frac{dx}{dt} = 0$; ein chemisches System strebt hiernach, ähnlich wie ein stark gedämpftes Pendel, der Gleichgewichtslage aperiodisch zu. Ein „Hinausschiessen" über das Ziel ist in der That mit unseren gesammten Anschauungen der chemischen Vorgänge unverträglich; dies würde bedeuten, dass unter Umständen der Sinn einer Reaktion von der Vorgeschichte des Systems abhinge, dass also z. B. in zwei absolut identischen Lösungen die Reaktion in entgegengesetzter Richtung sich abspielen könnte, indem die eine sich dem Gleichgewicht näherte, die andere darüber hinausschösse. Thatsächlich ist dergleichen noch nie sicher beobachtet worden.

**Die Zuckerinversion.** Rohrzucker zerfällt in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Säuren so gut wie absolut vollständig in Dextrose und Lävulose; der Vorgang geht so langsam vor sich, dass man ihn bequem messend verfolgen kann, und zwar erkennt man den Fortschritt der Reaktion sehr einfach und äusserst scharf durch polaristrobometrische Analyse. Der nicht invertirte Theil dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, während das Gemisch der Inversionsprodukte linksdrehend ist; bedeutet $\alpha_0$ den (positiven) Drehungswinkel zur Zeit $t = 0$, welcher der anfänglichen Zuckermenge $a$ entspricht, $\alpha_0'$ den (negativen) Drehungswinkel nach vollständiger Inversion, und $\alpha$ den zur Zeit $t$ wirklich beobachteten, so ergiebt sich, da alle Substanzen der Koncentration proportional drehen:

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_0'}.$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $\alpha = \alpha_0$, d. h. auch $x = 0$; zur Zeit $t = \infty$, nach vollständiger Inversion, wird $\alpha = - \alpha_0'$, d. h. $x = a$.

Die Zuckerinversion ist auf ihren Verlauf von einer grossen Anzahl Forscher, Wilhelmy (1850), Löwenthal und Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884), Urech (1884), Spohr (1885, 1886 und 1888), Arrhenius (1889), Trevor (1892) u. A. untersucht worden und spielt in der Geschichte der Verwandtschaftslehre eine ganz hervorragende Rolle, welche eine etwas eingehendere Besprechung rechtfertigt. Ihrem Verlaufe nach der Gleichung

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

entsprechend lehrt das Massenwirkungsgesetz, dass die Inversionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Produkte der Koncentrationen von Wasser und Rohrzucker, oder da ersteres in grossem Ueberschuss vorhanden ist und in seiner Koncentration durch den Reaktionsverlauf nur äusserst minimale Aenderung erleidet, einfach der Koncentration der Zuckermenge selber proportional sein muss. Es ist also

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x); \text{ Anfangsbedingung: für } t = 0 \text{ auch } x = 0,$$

in $k$ den Inversionskoefficienten bedeutet. Die Integration er Gleichung liefert

$$- ln (a - x) = kt + \text{konst.}$$

die Anfangsbedingung

$$- ln\, a = \text{konst.}$$

aus sich

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{t} ln \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

ebt. Diese Gleichung ist bereits vor Aufstellung des Gesetzes der ısenwirkung von Wilhelmy gefunden und experimentell geprüft den; in der That liegt ja auch die zu obiger Gleichung unmittelbar führende Annahme sehr nahe, dass in jedem Zeitmoment ein kon- ıter Bruchtheil des Zuckers invertirt wird. Die einfache Bedeutung Inversionskoefficienten ist die, dass sein reziproker Werth mit $ln 2$ tiplizirt die Zeit angiebt, deren es zur Inversion der Hälfte der Ge- ımtmenge bedarf, wie sofort ersichtlich, wenn wir $x = \frac{a}{2}$ setzen.

Wie gut obige Gleichung durch die Erfahrung bestätigt wird, ;t folgende Tabelle, welche sich bei der Inversion von 20procentiger kerlösung bei Gegenwart von 0,5 normaler Milchsäure und einer ıperatur von 25° ergab:

| $t$ (in Minuten) | $\alpha$ | $\frac{1}{t} \log^{10} \frac{a}{a-x}$ |
|---|---|---|
| 0 | 34,50° | — |
| 1435 | 31,10 | 0,2348 |
| 4315 | 25,00 | 0,2359 |
| 7070 | 20,16 | 0,2343 |
| 11360 | 13,98 | 0,2310 |
| 14170 | 10,61 | 0,2301 |
| 16935 | 7,57 | 0,2316 |
| 19815 | 5,08 | 0,2291 |
| 29925 | — 1,65 | 0,2330 |
| ∞ | — 10,77 | — |
| | Mittel | 0,2328 |

Da es uns nur auf die Prüfung der Konstanz des in der dritten umne verzeichneten Ausdrucks ankommt, so können wir anstatt natürlichen auch den Brigg'schen Logarithmus einführen.

**Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen.** Die Zucker- ersion erfolgt mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart er Säure, deren Menge aber während der Reaktion unverändert ibt; derartige Wirkungen nannten wir bereits S. 420 „kataly-

tische". Worauf dieselbe im letzten Grunde beruht, ist uns im vorliegenden Falle zwar noch unbekannt, doch sind über die hier herrschenden Gesetzmässigkeiten sehr beachtenswerthe Resultate erzielt worden, indem es Arrhenius[1]) gelungen ist, das reichhaltige diesbezügliche Beobachtungsmaterial unter einfache Gesichtspunkte zu ordnen. Da der hier eingeschlagene Weg typisch ist und in ähnlichen Fällen zu wichtigen Resultaten geführt hat und führen kann, so sei das Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Inversionskoefficienten von der Natur der Säuren und Salze, welche zugegen sind, und seine theoretische Zusammenfassung in Kürze mitgetheilt.

Rein empirisch fand man bei Untersuchung der Frage, wie die Inversionsgeschwindigkeit mit der Koncentration und Natur der Säure und der Gegenwart von Neutralsalzen sich ändert, folgende Erscheinungen. Je koncentrirter die Säure, um so schneller wird der Zucker invertirt, ohne dass jedoch genaue Proportionalität stattfindet. Bei den starken Säuren wächst die invertirende Wirkung etwas schneller als dem Gehalte proportional, und das Umgekehrte findet bei den schwachen Säuren statt. Mit der Natur der Säure variirt die Inversionsgeschwindigkeit ausserordentlich; die starken Mineralsäuren verhalten sich fast gleich und invertiren am schnellsten, während z. B. die Fettsäuren eine sehr viel schwächere invertirende Wirkung ausüben. In der folgenden Tabelle sind einige von Ostwald bei 25° und unter Anwendung einer Säurekoncentration = 0,5 normal erhaltene Zahlen aufgeführt. Sie beziehen sich auf Salzsäure = 1,000 und sind geeignet, ein Bild von der grossen Veränderlichkeit der Inversionskoefficienten zu geben.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Salzsäure | 1,000 | Trichloressigsäure | 0,754 |
| Salpetersäure | 1,000 | Dichloressigsäure | 0,271 |
| Chlorsäure | 1,035 | Monochloressigsäure | 0,0484 |
| Schwefelsäure | 0,536 | Ameisensäure | 0,0153 |
| Benzolsulfonsäure | 1,044 | Essigsäure | 0,0040 |

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss von Neutralsalzen. Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge des Kalisalzes der betreffenden Säure wurde die Inversionsgeschwindigkeit bei den stärksten Säuren um etwa 10 Prozent erhöht, bei den schwächeren von der Trichloressigsäure an erniedrigt, und zwar um so mehr, je schwächer die Säure ist. Bei der Essigsäure ist diese erniedrigende Wirkung ganz enorm; es sank nämlich in Folge der Gegenwart einer äquivalenten Menge des Neutralsalzes die Inversionsgeschwindigkeit auf $^1/_{40}$ der ursprünglichen[2]). Zusatz von Nichtelektrolyten in nicht zu grosser Menge übt keine merkliche Wirkung aus.

Um zu einer Uebersicht der obigen, auf den ersten Blick scheinbar nicht einfachen Verhältnisse zu gelangen, beachten wir zunächst,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 226 (1889).
[2]) Spohr, J. pr. Chem. [2] **32.** 32 (1885).

dass die allen Säuren und nur den Säuren eigenthümliche Fähigkeit der Zuckerinversion darauf hinweist, dass wir es hier mit einer specifischen Wirkung der freien Wasserstoffionen zu thun haben; denn in einer wässerigen Lösung von Säuren und nur in diesen sind freie Wasserstoffionen enthalten. Wenn diese nun wirklich das katalytisch Wirksame sind, so haben wir nach dem Massenwirkungsgesetze zu erwarten, dass die katalytische Wirkung der Säuren der Anzahl der H-Ionen proportional ist, d. h. dass eine Säure um so stärker invertirt, je mehr sie elektrolytisch dissociirt ist. Diese Vermuthung findet ihre volle Bestätigung in obiger Tabelle, in welcher wir die Säuren in derselben Reihenfolge antreffen, wie sie nach der Grösse der elektrolytischen Dissociation sich einordnen.

Allein eine zahlenmässige Proportionalität zwischen Menge der H-Ionen und Inversionsgeschwindigkeit finden wir nur in erster Annäherung vor; es geht dies schon daraus hervor, dass letztere schneller als der Säurekoncentration proportional ansteigt, während doch mit den Wasserstoffionen nach den Dissociationsgesetzen das Umgekehrte der Fall ist. So invertirt eine 0,5 normale Salzsäure 6,07mal so schnell als eine 0,1 normale, während jene nur etwa 4,64mal so viel freie H-Ionen enthält wie diese. Es macht sich also ein zweiter Einfluss geltend, und dieser ist von Arrhenius so formulirt worden, dass durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirksamkeit der H-Ionen gesteigert wird. Aus dieser, vom theoretischen Standpunkte freilich noch sehr räthselhaften Erscheinung erklärt sich einerseits der Umstand, dass bei den stärkeren Säuren die Inversionsgeschwindigkeit schneller als der Koncentration proportional zunimmt, weil eben die mit zunehmender Koncentration gleichfalls wachsende Menge der negativen freien Ionen der Säure die Wirksamkeit der H-Ionen erhöht; zweitens erklärt sich daraus die beobachtete Zunahme der invertirenden Wirkung einer starken Säure durch Gegenwart ihres Neutralsalzes.

Immerhin besitzt diese, wenn auch an sich noch so interessante Wirkung des dissociirten Theils der Neutralsalze mehr den Charakter einer Nebenwirkung von sekundärer Natur; viel entscheidender ist die Wirkung der Wasserstoffionen, und so bildet die invertirende Wirkung einer Lösung ein sehr empfindliches Reagens auf die Gegenwart von Wasserstoffionen [1]). Wir haben nun bei schwachen Säuren ein einfaches Mittel, die Dissociation beliebig weit zurückzudrängen und so die Menge der freien Wasserstoffionen beliebig zu vermindern; nach den Dissociationsgesetzen nämlich geht, wie S. 471 ausführlich erörtert, die Dissociation bei Zusatz eines der Dissociationsprodukte in leicht berechenbarer Weise zurück. Thatsächlich haben die Versuche ja auch (s. o.) eine ganz enorme Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit

[1]) Wie Trevor (Zeitschr. physik. Chem. **10**, p. 321, 1892) zeigte, kann man nach dieser Methode bei höherer Temperatur (100°), wo die Inversionsgeschwindigkeit sehr viel grösser ist, minimale Mengen von Wasserstoffionen sicher bestimmen.

schwacher Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze ergeben, und Arrhenius hat bei der allerdings nicht ganz einfachen Berücksichtigung ihrer Nebenwirkung nachweisen können, dass in der That die von der Theorie gefordeten quantitativen Verhältnisse vorhanden sind (vgl. S. 472). Allerdings geht auch bei einer starken Säure, wie Salzsäure, in Folge Zusatzes eines anderen Chlorids die Dissociation, wenn auch nur wenig, zurück und würde daraus eine kleine Abnahme folgen; dass man hier im Gegentheil eine nicht ganz unerhebliche Zunahme antrifft, erklärt sich eben wieder dadurch, dass die entgegengesetzte Wirkung des oben erwähnten Einflusses der Neutralsalze die Abnahme überwiegt.

Eine sehr exakte Untersuchung von W. Palmaer (Zeitschr. physik. Chem. **22.** 492, 1894) hat das wichtige Resultat erbracht, dass in sehr verdünnten Lösungen, in denen die oben erwähnte „Neutralsalzwirkung" aufgehört hat, die Inversionsgeschwindigkeit der Koncentration der Wasserstoffionen genau proportional ist. — Wendet man koncentrirte Lösungen von Rohrzucker an, so wächst der Geschwindigkeitskoefficient $k$ erheblich mit der Koncentration des Zuckers, während er nach der Theorie davon unabhängig bleiben sollte. Wie E. Cohen gezeigt hat, lässt sich diese Erscheinung so deuten, dass das Reaktionsvolum verkleinert, somit die Zahl der Zusammenstösse zwischen den Molekülen des Rohrzuckers und den Wasserstoffionen, somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössert wird (vgl. darüber Zeitschr. physik. Chem. **23,** p. 442, 1897).

Auch die Abnahme der Multirotation der Zuckerarten mit der Zeit verläuft der für unimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend; Zusatz von Salzen beschleunigt in der Regel, stärker wirken Wasserstoffionen, ganz auffallend stark aber Hydroxylionen; vgl. darüber die Arbeiten von P. Th. Müller (1894), Levy (1895), Trey (1895) u. A. und die S. 231 erwähnte Monographie von Landolt (p. 238 ff.).

**Katalyse der Ester.** Ein der Zuckerinversion in vieler Hinsicht nahe verwandtes Phänomen ist die Katalyse der Ester, d. h. die beschleunigende Wirkung der Gegenwart von Säuren auf die Spaltung eines Esters in verdünnter wässeriger Lösung in den betreffenden Alkohol und die betreffende Säure. Nach dem S. 417 ff. Erörterten muss in Folge des Massenwirkungsgesetzes die Spaltung bei grossem Ueberschuss von Wasser eine vollständige sein und dann ergiebt sich für den Koefficienten der Geschwindigkeit, mit der Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Säure zu bilden, wie bei der Zuckerinversion die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

wenn wir, wie dort, beachten, dass die Koncentration des Wassers keine merkliche Aenderung erleidet, und wieder unter $a$ die zur Zeit $t = 0$ vorhandene, unter $x$ die zur Zeit $t$ umgesetzte Substanzmenge verstehen. Den Fortschritt der Reaktion zeigt eine einfache Titration an; die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ausserordentlich geringe, wird aber durch Gegenwart einer Säure, ohne dass diese sich merklich an der Reaktion betheiligt, in hohem Maasse beschleunigt. Wie bei der Zuckerinversion können wir das sehr umfangreiche und scheinbar auf komplizirte Verhältnisse deutende Be-

obachtungsmaterial, welches man Ostwald[1]) verdankt, folgenden einfachen Prinzipien anschaulich unterordnen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester gespalten wird, ist in jedem Augenblick seiner Koncentration proportional, d. h. der Geschwindigkeitskoefficient bleibt im Sinne von Guldberg-Waage's Theorie konstant.

2. Die katalytische Wirkung einer Säure steigt mit ihrem Dissociationsgrad und der Geschwindigkeitskoefficient ist in erster Annäherung der Anzahl der Wasserstoffionen proportional.

3. Nebenbei erfährt die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen eine nicht unerhebliche Steigerung in Folge Gegenwart von Neutralsalzen.

Es bildet also auch die Messung der Geschwindigkeit der Esterspaltung ein Mittel, um die Anzahl der in einer Lösung befindlichen H-Ionen zu bestimmen. In sehr sinnreicher Weise ist dies Mittel von Walker (S. 488) zur Untersuchung der „hydrolytischen Dissociation" der Salze verwendet worden; ihre Grösse konnte durch die Messung der Geschwindigkeit ermittelt, mit welcher der Lösung beigefügtes Methylacetat katalysirt wurde und welche ein Maass für die Menge der vom Salz abgespaltenen freien Säure bildete und so gleichzeitig die Stärke der Base des betreffenden Salzes (Chlorids) wenigstens geschätzt werden.

Nach den umfangreichen Versuchen von R. Löwenherz (Zeitschr. physik. Chem. **15.** 389, 1894) ist die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester durch Wasserstoffionen von der Natur der in den Estern enthaltenen Alkohole ziemlich unabhängig, hingegen im grössten Maasse abhängig von der Natur der in den Estern enthaltenen Säuren. — Ganz ähnlich, wie die Inversion des Rohrzuckers, verhält sich auch die des Salicins durch Säuren, welches sich in Dextrose und Saligenin unter Aufnahme eines Wassermoleküls spaltet (A. A. Noyes u. W. J. Hall, Zeitschr. physik. Chem. **18.** 240, 1895).

**Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin.** Diese Umwandlung findet unter dem Einflusse von Basen statt, deren Stärke und Koncentration für die Geschwindigkeit jener maassgebend sind, welche selber aber an der Reaktion keinen direkten Antheil nehmen, sondern rein katalytisch wirken. Es bildet die Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung sich vollzieht, somit in ganz analoger Weise ein Reagens auf die freien Hydroxylionen, welche in der Lösung zugegen sind, wie es die Zuckerinversion und Katalyse der Ester für die freien Wasserstoffionen ist. Der Verlauf der Reaktion, welcher von Will und Bredig[2]) eingehend untersucht wurde, lässt sich polaristrobometrisch verfolgen, weil das Hyoscyamin viel stärker linksdrehend ist, als das entstehende (isomere) Atropin; sie würde ein ausgezeichnetes Mittel zur Untersuchung der Stärke der Basen abgeben, wenn nicht leider störende Nebenreaktionen (Spaltung des Atropins in Tropasäure

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **28.** 449 (1883); vgl. auch Trey, ibid. [2] **34.** 353 (1886).
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **21.** 2777 (1888).

und Tropin) die Sicherheit der Messungen erheblich beeinträchtigten und die schwächeren Basen nicht sich der Messung überhaupt entzögen.

**Unimolekulare Reaktionen.** Die gleiche Formel für den Geschwindigkeitskoefficienten und den gleichen Reaktionsverlauf, welchen wir bei der Zuckerinversion etc. antrafen, finden wir in allen den Fällen, wo im Systeme in Folge des Umsatzes nur eine Molekülgattung eine wesentliche Aenderung der Koncentration erleidet. So verschwindet nach Versuchen, die Harcourt und Esson bereits 1865 anstellten, übermangansaures Kali in Folge Oxydation durch in grossem Ueberschuss angewendete Oxalsäure der logarithmischen Formel gemäss; dasselbe gilt nach van't Hoff's[1]) Versuchen für die Spaltung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff, für den Zerfall von Monochloressigsäure in Glykolsäure und Salzsäure u. s. w. Derartige Reaktionen nennen wir nach dem Vorgange van't Hoff's unimolekulare; ihr Verlauf erfolgt also stets der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

entsprechend. Analog werden wir natürlich Reaktionen, durch deren Fortschritt die Koncentration von $n$ Molekülgattungen geändert wird, als $n$-molekulare bezeichnen.

**Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester.** Das klassische Beispiel für den Fall, wo im Reaktionsverlauf die Koncentrationen von zwei Molekülgattungen sich erheblich ändern, bildet die Verseifung der Ester. Bringt man eine Base mit einem Ester in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich allmählich der betreffende Alkohol und das Salz aus dem positven Bestandtheil der Base und dem negativen des Esters; die Reaktion verläuft also z. B. nach dem Schema

$$\underset{\text{Aethylacetat}}{C_2H_5\text{-O-O-}C_2H_3} + \underset{\text{Natron}}{NaOH} = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5\text{-OH}}$$

Sind $a$ und $b$ die ursprünglichen Koncentrationen von Base und Ester, $x$ die nach der Zeit $t$ umgesetzte Menge, die man durch Titration auf die noch vorhandene Menge Basis leicht und scharf bestimmen kann, so ergiebt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

oder umgeformt:

$$\frac{dx}{a - b}\left(\frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x}\right) = k\,dt.$$

---

[1]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. S. 13 u. 113; deutsche Ausgabe bearbeitet von E. Cohen. Leipzig 1896.

Das Integral dieser Gleichung ist

$$-\frac{1}{a-b}\left[ln(b-x)-ln(a-x)\right]=kt+\text{konst.}$$

und da für $t=0$ wieder $x=0$ ist,

$$-\frac{1}{a-b}\left(ln\,b-ln\,a\right)=\text{konst.}$$

woraus sich durch Subtraktion schliesslich ergiebt:

$$k=\frac{1}{(a-b)t}\,ln\,\frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Zuerst ist die Verseifung vom Standpunkte des Gesetzes der Massenwirkung aus durch Warder[1]), später eingehender von van't Hoff[2]), Reicher[3]), Ostwald[4]), Arrhenius[5]), Spohr[6]) u. A. untersucht worden. Es zeigte sich, dass obige Formel sich ausgezeichnet den mit starken Basen erhaltenen Zahlen anschliesst. So ergaben sich bei Einwirkung von Natron, welches in geringem Ueberschuss zugegen war, auf Aethylacetat bei 10° für die daneben stehenden Zeiten (Minuten) folgende basische Titer $c$ des Reaktionsgemisches:

| $t$ | $c$ | $k$ |
|---|---|---|
| 0 | 61,95 | — |
| 4,89 | 50,59 | 2,36 |
| 10,37 | 42,40 | 2,38 |
| 28,18 | 29,35 | 2,33 |
| ∞ | 14,92 | — |

Die unter $c$ aufgeführten Zahlen bezeichnen die Anzahl Kubikcentimeter einer $\frac{1}{23,26}$ normalen Säurelösung, deren es zur Neutralisation von 100 ccm des Reaktionsgemisches bedurfte; um obige Zahlen also auf unser übliches Maass der Koncentration, nämlich g-Molekeln pro Liter, zu reduziren, müssen wir sie mit $\frac{1}{23,26}$ multipliziren.

Es entsprechen nun den in obiger Formel vorkommenden Grössen $a$, $b$ und $x$, offenbar bezw. der anfängliche Titer 61,95, der anfängliche Titer vermindert um den schliesslichen 61,95 — 14,92 = 47,03 und 61,95 — $c$; es wird somit

$$k=\frac{2,302\,.\,23,26}{14,92\,.\,t}\,{}^{10}\!\log\frac{c\,.\,47,03}{61,95\,(c-14,92)}.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **14.** 1361 (1881).
[2]) Études. S. 107. [3]) Lieb. Ann. **128.** 257 (1885).
[4]) J. pr. Chem. **35.** 112 (1887).
[5]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 110 (1887).
[6]) Ibid. **2.** 194 (1888).

Der Faktor 2,302 reduzirt die natürlichen Logarithmen auf die Brigg'schen. Die in der dritten Kolumne verzeichneten Werthe für $k$ schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler um den Mittelwerth. Die Bedeutung der Grösse $k$ ist folgende, entsprechend dem Umstande, dass wir die Zeiten in Minuten und die Koncentration in g-Molekeln pro Liter gezählt haben: sie giebt uns die Anzahl g-Molekeln Ester an, die in einer Minute verseift werden würden, wenn in einem Liter 1 g-Molekel Ester und 1 g-Molekel Natron auf einander reagirten und man eine Vorrichtung träfe, welche die entstandenen Reaktionsprodukte aus dem Systeme immer wieder entfernte und die umgesetzte Menge des Esters und der Base immer wieder ersetzte.

Wendet man äquivalente Mengen von Ester und Base an, so wird einfacher die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

und integrirt

$$k = \frac{x}{t(a - x)a}.$$

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters und der Base variirt, ist systematisch von Reicher untersucht worden. Es ergab sich bei der

1. Verseifung des Essigsäuremethylesters durch verschiedene Basen bei 9,4°:

| | $k$ | | $k$ |
|---|---|---|---|
| Natron | 2,307 | Strontian | 2,204 |
| Kali | 2,298 | Baryt | 2,144 |
| Kalk | 2,285 | Ammoniak | 0,011 |

2. Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole durch Natron bei 9,4°:

| | $k$ | | $k$ |
|---|---|---|---|
| Methylalkohol | 3,493 | Isobutylalkohol | 1,618 |
| Aethylalkohol | 2,307 | Isoamylalkohol | 1,645 |
| Propylalkohol | 1,920 | | |

3. Verseifung der Aethylester verschiedener Säuren durch Natron bei 14,4°:

| | $k$ | | $k$ |
|---|---|---|---|
| Essigsäure | 3,204 | Isobuttersäure | 1,731 |
| Propionsäure | 2,186 | Isovalerionsäure | 0,614 |
| Buttersäure | 1,702 | Benzoesäure | 0,830 |

Man sieht, dass die starken Basen nahe gleiche, die Ester im Grossen und Ganzen um so geringere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen, je grösser die Anzahl in ihnen enthaltener Atome ist.

Der Einfluss der Natur der Base ist von Ostwald später in einem weiten Umfange untersucht worden, welcher alle möglichen Abstufungen

ischen Kali und Natron, die am schnellsten, und Ammoniak und lylamin, die am langsamsten verseifen, antraf und gleichzeitig auf ie merkwürdige Erscheinung stiess. Bei den schwachen Basen vergt nämlich obige Formel durchaus; so fand er bei der Verseifung n Aethylacetat durch Ammoniak den daneben stehenden Zeiten entrechend folgende (mit den obigen übrigens nicht direkt vergleichbare) schwindigkeitskoefficienten:

| $t$ | $k$ |
|---|---|
| 0 | — |
| 60 | 1,64 |
| 240 | 1,04 |
| 1470 | 0,484 |

lche weit entfernt sind, konstant zu sein. Als Grund hierfür ernnte Ostwald, dass das gebildete Neutralsalz (Ammoniumstat) ausserordentlich stark hemmend auf den Reaktionsrlauf einwirkt, wodurch sich die starke Verlangsamung der rseifung erklärt. Als nämlich bei sonst unveränderter Versuchsordnung eine dem angewandten Ammoniak äquivalente Menge von nmoniumacetat von Anfang an zugegen war, wurden die Werthe funden:

| $t$ | $k$ |
|---|---|
| 0 | — |
| 994 | 0,138 |
| 6874 | 0,120 |
| 15404 | 0,119 |

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also in Folge des Zusatzes erblich kleiner, gleichzeitig der Geschwindigkeitskoefficient aber viel sser konstant geworden; letzteres erklärt sich daraus, dass die Konntration des Ammoniumacetats nunmehr während der Reaktion relativ h bedeutend weniger ändert.

Diese merkwürdige Beeinflussung, welche die Gegenwart von utralsalzen ausübt, ist bald darauf von Arrhenius untersucht rden, der auf Grund eines umfangreichen Materials zu folgenden tzen gelangte: 1. Die Verseifungsgeschwindigkeit starker Basen wird i grosser Verdünnung durch die Gegenwart äquivalenter Mengen von utralsalzen nur unwesentlich (um weniger als 1 Prozent) geändert. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Ammoniak wird durch die Gegenrt von Ammoniumsalzen ausserordentlich stark heruntergedrückt und ar wirken äquivalente Mengen der verschiedenen Salze sehr nahe ich stark. Der Geschwindigkeitskoefficient $k$ lässt sich bei der nwirkung von $^1/_{40}$ normalem Ammoniak auf die äquivalente Menge thylacetat in seiner Abhängigkeit von der Menge $S$ eines beliebigen nmoniumsalzes einer einbasischen Säure, die zugegen ist, durch gende, für 24,7° gültige (rein empirische) Formel ausdrücken:

$$S = k \frac{0,1561}{1 + 1241\,S - 11413\,S^2}.$$

**Theorie der Verseifung.** Die eben dargelegten, anfänglich unerklärlichen Verhältnisse lassen sich nun als eine nothwendige Folge des Gesetzes der Massenwirkung unter Hinzuziehung der Theorie der elektrolytischen Dissociation nachweisen. Betrachten wir den Verseifungsvorgang im Lichte dieser Theorie, so besteht er in der Einwirkung der Hydroxylionen auf das Estermolekül im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5\text{-}O_2C_2H_3 + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = CH_3\overset{-}{C}OO + \overset{+}{Na} + C_2H_5OH$$

oder einfacher

$$C_2H_5\text{-}O_2C_2H_3 + \overset{-}{OH} = CH_3\overset{-}{C}OO + C_2H_5OH.$$

Der positive Bestandtheil der Base spielt also eine ganz indifferente Rolle. Basen vom gleichen Dissociationszustande müssen hiernach gleich stark auf den Ester einwirken, was in der That bei Kali und Natron der Fall ist, und um so schwächer, je weniger die Basis elektrolytisch dissociirt ist, wie in der That z. B. das nur zu sehr geringem Theile in die Ionen gespaltene Ammoniak oder richtiger Ammoniumhydroxyd auch relativ träge verseifend wirkt, und wie es die Untersuchungen Ostwald's überhaupt schlagend bestätigen.

Als aktive Masse ist hier also dem Mechanismus der Reaktion entsprechend, wie es in analogen Fällen auch bereits in der „chemischen Statik“ als nothwendig sich erwies, nicht die gesammte, sondern nur die dissociirte Menge der Basis einzuführen. Bezeichnen wir mit $\alpha$ den Dissociationsgrad, so ist die früher benutzte Formel in

$$\frac{dx}{dt} = k' \alpha (a - x)(b - x)$$

zu korrigiren. Der Dissociationsgrad der Basis ist nun gegeben durch ihre Dissociationskonstante, Koncentration und die Menge von aus ihr gebildetem Neutralsalz, die zugegen ist. Bei den starken Basen, die nahe eben so weit dissociirt sind, wie das bei der Reaktion entstehende Neutralsalz, bleibt $\alpha$ während des Reaktionsverlaufes konstant; denn in einem Gemisch zweier gleichioniger, gleich dissociirter Elektrolyte ist die Dissociation bei gleicher Gesammtkoncentration unabhängig vom Mengenverhältniss (S. 473) und letztere bleibt ja während der Reaktion konstant. Wenn wir also $k'\alpha = k$ setzen, so nimmt die obige Gleichung wieder die ursprüngliche Form an, die mit der Erfahrung übereinstimmte.

Ganz anders hingegen muss sich eine Basis verhalten, deren Dissociationsgrad ein von dem des entstandenen Neutralsalzes sehr verschiedener, z. B. ein viel schwächerer ist, wie es bei Ammoniak und Ammoniumacetat der Fall ist. Dann wird in Folge davon, dass während der Reaktion eine relativ grosse Anzahl Ammoniumionen entsteht, der Dissociationszustand der Basis im Verlaufe der Reaktion sehr stark zurückgedrängt werden und demgemäss die Verseifungs-

geschwindigkeit viel schneller abnehmen müssen, als es der Koncentrationsverminderung während der Reaktion entspricht, wie es thatsächlich oben gefunden worden ist; ebenso erklärt sich die hemmende Wirkung anfänglichen Zusatzes von Ammoniumacetat.

Es lässt sich nun sogar quantitativ aus der Verseifungskonstanten von Kali die des Ammoniaks bei Gegenwart beliebiger Mengen von Ammoniumsalz in folgender Weise berechnen [1]). Die Verseifungskonstante des Kali beträgt bei 24,7$^0$ und einer Koncentration von $^1/_{40}$ normal 6,41 in dem früheren Maasssystem (sie ist übrigens, wie Theorie und Versuch lehrt, von der Koncentration fast unabhängig); die des Ammoniaks bei der gleichen Koncentration, mit oder ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen, muss nach der Theorie um so viel kleiner sein, als es unter den betreffenden Umständen weniger dissociirt ist wie Kali, von dem nach seinem Leitungsvermögen 97,2 Prozent in die Ionen gespalten sind. Nun beträgt, ebenfalls auf Grund des Leitungsvermögens (S. 356) berechnet, der Dissociationsgrad von $^1/_{40}$ normalem Ammoniak 2,69 Prozent, und bei Gegenwart der Menge $S$ eines binären Ammoniumsalzes, welches wir ohne merkliche Fehler bei den grossen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, als völlig dissociirt ansehen können, berechnet er sich aus folgenden Gleichungen, die sich durch zweimalige Anwendung der Dissociationsisotherme, einmal auf das reine, sodann auf das mit Ammoniumsalz versetzte Ammoniak, ergeben

$$\left(\frac{0,0269}{40}\right)^2 = K\,\frac{1-0,0269}{40}$$

$$\frac{\alpha}{40}\left(\frac{\alpha}{40}+S\right) = K\,\frac{1-\alpha}{40};$$

darin bedeutet $\alpha$ den gesuchten Dissociationsgrad und $K$ die Dissociationskonstante des Ammoniaks. Wir erhalten also die Verseifungsgeschwindigkeit $k$ bei Gegenwart der Neutralsalzmenge $S$ gleich

$$k = \frac{\alpha}{0,972}\,6,41$$

und für reines Ammoniak

$$k = \frac{0,0269}{0,972}\,6,41 = 0,177.$$

In folgender Tabelle befinden sich nun einerseits die in der angegebenen Weise, andrerseits die nach der von Arrhenius empirisch ermittelten Formel (S. 515) berechneten $k$-Werthe, welche letzteren als der unmittelbare Ausdruck der direkten Beobachtung anzusehen sind.

[1]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 284 (1888).

| *S* | α | *k* ber. | *k* beob. |
|---|---|---|---|
| 0 | 2,69% | 0,177 | 0,156 |
| 0,00125 | 1,21 | 0,080 | 0,062 |
| 0,0050 | 0,71 | 0,047 | 0,039 |
| 0,0175 | 0,118 | 0,0078 | 0,0081 |
| 0,0250 | 0,082 | 0,0054 | 0,0062 |
| 0,0500 | 0,042 | 0,0028 | 0,0033 |

Wenn man bedenkt, dass der Berechnung der so sehr viel grössere Werth des Verseifungskoefficienten von Kali zu Grunde liegt, so hat die Uebereinstimmung der beiden letzten Kolumnen in der That Ueberraschendes, und sie setzt es in Evidenz, dass **mit grosser Annäherung thatsächlich unter sonst gleichen Umständen die Verseifungsgeschwindigkeit der Menge freier OH-Ionen proportional ist. Wir sind also bei jeder beliebigen Base im Stande, aus ihrem Dissociationsgrade die Verseifungsgeschwindigkeit zu berechnen.**

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit gelöster Ester ist demgemäss ein Mittel zur Bestimmung der Mengen von Hydroxylionen, die in einer Lösung vorhanden sind. Von diesem Mittel machte Shields (S. 488) Gebrauch zur Bestimmung der Hydrolyse der Salze starker Basen.

Aeusserst bemerkenswerthe Ergebnisse hat die Untersuchung von Wijs (S. 476) geliefert, der die **Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser** bestimmte. Dieser Vorgang verläuft offenbar folgendermaassen. Denkt man sich den Ester in reines Wasser gebracht, so wird in Folge der verseifenden Wirkung der Hydroxylionen Essigsäure und Methylalkohol gebildet werden:

$$CH_3CO_2CH_3 + \bar{O}H = CH_3\bar{C}OO + CH_3OH;$$

es wird also die Zahl der Hydroxylionen abnehmen und die der Wasserstoffionen wachsen. Nun besitzen aber auch die Wasserstoffionen die Fähigkeit der Verseifung (S. 510), wenn auch in bedeutend geringerem Maasse, als die Hydroxylionen; der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren und Alkalien lehrt nämlich, dass jene ungefähr 1400mal so langsam verseifen, wie letztere. Somit führen diese Erwägungen zu dem Resultate, dass anfänglich die Verseifungsgeschwindigkeit von in reinem Wasser gelöstem Methylacetat wegen Abnahme der Hydroxylionen schnell abnehmen muss, dass sie später aber, nachdem viel Essigsäure gebildet und das Wasser demgemäss stark sauer geworden ist, wieder ansteigen wird, weil die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen dann einen grossen Betrag erreicht. Es muss also ein Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit geben, dessen Lage folgende Rechnung ergiebt.

Denken wir uns den Versuch so geleitet, dass die Koncentration des Esters konstant erhalten wird, so beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [OH] + k_2 [H], \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

worin $k_1$ und $k_2$ die Geschwindigkeitskoefficienten der Verseifung durch Hydroxyl- bezw. Wasserstoffionen bedeuten, und zwar für die betreffende konstant erhaltene Koncentration des Esters.

Die Gleichung (S. 475)

$$[H][OH] = c_0^2$$

ert differenzirt

$$[H]\frac{d\,[OH]}{dt} + [OH]\frac{d\,[H]}{dt} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Um die Lage des Minimums zu finden, haben wir Gleichung (1) nochmals
h $t$ zu differenziren und gleich Null zu setzen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_1\frac{d\,[OH]}{dt} + k_2\frac{d\,[H]}{dt} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Gleichung (3) ist aber erfüllt, wie der Vergleich mit (2) lehrt, wenn

$$[H]:[OH] = k_1 : k_2$$

, wodurch die Lage des Minimums bestimmt ist; da Hydroxylionen 1400mal
neller verseifen als Wasserstoffionen, so muss es in dem Zeitpunkte eintreten,
nn die Koncentration der Wasserstoffionen 1400mal so gross geworden ist, als
der Hydroxylionen; auch lässt sich leicht berechnen, dass die Minimums-
schwindigkeit 18,6mal kleiner ist, als die Anfangsgeschwindigkeit.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurde die Zersetzungs-
schwindigkeit des Esters durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit messend
rfolgt; thatsächlich zeigte sich im Sinne der Theorie, dass die
eaktionsgeschwindigkeit anfänglich abnahm, ein Minimum er-
ichte, um dann wieder anzusteigen. — Für die Berechnung der
ktrolytischen Dissociation des Wassers ist gerade die Minimumsgeschwindigkeit
günstigsten, und so sind die S. 476 angegebenen Werthe gefunden, indem aus
r thatsächlich beobachteten Geschwindigkeit die Koncentrationen der Wasser-
ff- und Hydroxylionen berechnet wurden. — Die oben eingeführte Bedingung,
ss die Koncentration des Esters konstant bleibt, erledigt sich sehr leicht dadurch,
ss die in dem untersuchten Anfangsstadium der Reaktion umgesetzten Mengen
s Esters nur einen minimalen Prozentsatz seiner Gesammtmenge ausmachen.

**Weitere bimolekulare Reaktionen.** Einen der Verseifung der
ster ziemlich analogen Vorgang hat van't Hoff[1]) in der Einwirkung
n Natron auf monochloressigsaures Natron gefunden, welche unter
ldung von glykolsaurem Natron und Chlornatrium so gut wie voll-
ändig vor sich geht.

$$C_2H_2ClO_2Na + NaOH = C_2H_3O_3Na + NaCl$$

ler im Sinne der neueren Auffassung

$$C_2\overline{H_2ClO_2} + \overline{OH} = C_2\overline{H_3O_3} + \overline{Cl}.$$

Beide Auffassungen führen in diesem Falle zu dem Resultate,
ss der Umsatz nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel
rlaufen muss; thatsächlich ergaben denn auch die Messungen eine
friedigende Konstanz des Reaktionskoefficienten, welcher bei 100°
0128 und bei 70° nur mehr 0,000822 betrug. Jedoch nur die zweite
uffassung lässt voraussehen, dass auch hier bei Anwendung verschie-
ener Basen unabhängig von der Natur ihres positiven Radikals allein
r Dissociationsgrad maassgebend sein, dass bei schwachen die Kon-
anz des Geschwindigkeitskoefficienten aufhören wird u. s. w. Die
perimentelle Prüfung dieser Forderungen der Theorie steht noch aus.

Die von P. Henry[2]) untersuchte Einwirkung von Basen auf

---

[1]) Études S. 19; deutsche Aufl. S. 15.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 96 (1892).

[illegible] Bildung des Salzes der betreffenden Oxys[illegible] [illegible] mit einer der Menge Hydroxylionen, d. h. [illegible] proportionalen Geschwindigkeit erfolgen, was die [illegible] bestätigte.

[illegible] Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat erwä[illegible] [illegible]

$$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5NO_3 + AgJ$$

[illegible] Chiminello [1]) in alkoholischer Lösung studirt wu[illegible]

**[illegible] Reaktionen.** Wenn die drei Molekülgattun[illegible] [illegible] Reaktion aus dem Systeme verschwin[illegible] [illegible] zugegen sind, so ergibt sich die Reakti[illegible] [illegible]

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$$

[illegible] dass für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2}.$$

[illegible] für diesen Fall sind erst in neuerer Zeit für die E[illegible] [illegible] von Eisenchlorid auf Zinnchlorür

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

[illegible] Noyes [2]) gefunden worden. Es erwies sich als nützli[illegible] [illegible] Störungen zu vermeiden, etwas von den Reaktionsp[illegible] [illegible] Zinnchlorid und Eisenchlorür) hinzuzusetzen.

[illegible] — norm. $SnCl_2$. 0,025 — norm. $FeCl_3$.
[illegible] norm. $SnCl_4$. 0,025 — norm. $FeCl_2$.

| x | a — x | k |
|---|---|---|
| [illegible]0351 | 0,02149 | 113 |
| [illegible] | 0,02112 | 107 |
| [illegible] | 0,01837 | 114 |
| [illegible] | 0,01554 | 116 |
| [illegible] | 0,01394 | 118 |
| [illegible] | 0,01313 | 117 |
| [illegible] | 0,01060 | 122 |
| [illegible] | 0,00784 | 122 |

[illegible] A. Noyes und R. S. Watson [3]) die Red[illegible] [illegible] durch Eisenchlorür in saurer Lösung eine [illegible] [illegible]

[1] [illegible]
[2] [illegible] (1895).
[3] [illegible] (1897).

Dass übrigens trimolekulare Reaktionen sehr selten und Reaktionen noch höherer Ordnung, wie es scheint, fast gar nicht vorhanden sind, erklärt sich sehr gut aus den S. 401 angestellten kinetischen Betrachtungen[1]; die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens mehrerer Moleküle ist ungeheuer klein, die Geschwindigkeiten polymolekularer Reaktionen können daher nur unter ganz aussergewöhnlichen Bedingungen erheblich sein. Nach dieser von der Erfahrung vollkommen bestätigten Auffassung werden also scheinbar hochmolekulare Reaktionen in Wirklichkeit auf dem Wege einfacherer (uni-, bi-, selten trimolekularer) Zwischenreaktionen, d. h. stufenweise, sich abspielen.

Hierfür hat eine Untersuchung von O. Knoblauch[2]) über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren ein schönes Beispiel erbracht. Bezeichnen wir mit R″ das Radikal einer zweibasischen Säure, so wird ihr Aethylester durch Natronlauge nach der Gleichung

$$R''(C_2H_5)_2 + 2\,NaOH = R''Na_2 + 2\,C_2H_5OH$$

verseift; es zeigte sich aber bei Untersuchung des Reaktionsverlaufs, dass es sich hier keineswegs um eine trimolekulare Reaktion handelt, dass vielmehr der Vorgang in den beiden Stufen

$$1.\ R''(C_2H_5)_2 + NaOH = R''(C_2H_5)Na + C_2H_5OH$$
$$2.\ R''(C_2H_5)Na + NaOH = R''Na_2 + C_2H_5OH$$

sich abspielt, es sich somit um zwei nacheinander erfolgende bimolekulare Reaktionen handelt. Bei der rechnerischen Behandlung des Vorgangs ist dementsprechend auf die letzten beiden Gleichungen das Massenwirkungsgesetz anzuwenden, d. h. es ist für jede der beiden obigen so gut wie vollständig verlaufenden Reaktionen eine besondere Geschwindigkeitskonstante einzuführen.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen den Formeln der chemischen Statik und denjenigen der chemischen Kinetik aufmerksam gemacht; nur die letzteren können über den Mechanismus der Reaktion Aufschluss geben, während die Formeln der chemischen Statik ganz unabhängig davon sind, auf welchem der verschiedenen möglichen Wege das Gleichgewicht sich hergestellt hat. Man überzeugt sich z. B. leicht, dass die Formeln für das Gleichgewicht der oben besprochenen Reaktion dieselben sind, gleichgültig, ob der Ester der mehrbasischen Säure sich direkt oder stufenweise gebildet hat, während der Reaktionsverlauf in diesen beiden Fällen ganz verschieden sein muss.

Ein trimolekularer Reaktionsverlauf war auch bei der allmählichen Vereinigung gasförmigen Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser zu erwarten, welche unter gleichzeitigem Zusammentritt dreier Moleküle und, wie van't Hoff (Études S. 52; vgl. auch V. Meyer, Lieb. Ann. **269.** p. 49, 1892)

---

[1]) Vgl. auch van't Hoff, Chemische Dynamik, S. 197. Braunschweig 1898.
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **26.** 96 (1898).

entdeckt hat, bei 440° mit messend zu verfolgender Geschwindigkeit vor sich geht. Eine birnförmige, in ein enges Glasrohr auslaufende Röhre wurde mit Knallgas beschickt und tagelang im Dampfe siedenden Schwefels auf 440° erhalten. Das enge Rohr, in welches die Birne auslief, bildete gleichzeitig ein geschlossenes, vom Knallgase durch einen Quecksilberindex geschiedenes und mit Luft erfülltes Manometer. Es liess sich eine allmähliche Abnahme des Druckes im Innern der Birne konstatiren, welche durch Bildung von Wasser hervorgerufen war.

| Zeit in Stunden | Knallgasmenge |
|---|---|
| 0 | 1,000 |
| 6 | 0,974 |
| 20 | 0,931 |
| 34 | 0,902 |
| 47 | 0,881 |
| 61 | 0,863 |

Der Reaktionsverlauf ist jedoch nicht der von der Theorie geforderte, indem die Berechnung des Reaktionskoefficienten keine konstanten Zahlen giebt. Es erklärt sich dies daraus, dass derselbe im höchsten Maasse von der Beschaffenheit der Glaswand abhängig ist; in einem Glasgefässe, welches bereits zu Versuchen gedient hatte, ging die Umwandlung sehr viel langsamer vor sich, als in einem neuen, und es liegt so die Vermuthung nahe, dass die Reaktion zum grossen Theile in den der Gefässwand anliegenden Gasschichten, anstatt im Innern der Gasmasse, wie es die Anwendbarkeit der Formel verlangt, vor sich geht. — Derartige Störungen scheinen bei gasförmigen Systemen sehr häufig zu sein; vgl. auch Bodenstein, Zeitschr. physik. Chem. **13.** 56 (1893) u. **22.** 1 (1897).

**Verlauf und Mechanismus einer Reaktion.** Im Vorhergehenden sahen wir, dass je nach der Zahl von Molekülgattungen, die in dem betrachteten homogenen System im Verlaufe der Reaktion eine erhebliche Aenderung erleiden, letzterer ein charakteristisch verschiedener ist; es lehrt dies deutlich die Nebeneinanderstellung der Formeln, die bei äquivalenter Menge der reagirenden Bestandtheile zur Berechnung des Geschwindigkeitskoefficienten dienen; er ist nämlich

für unimolekulare Reaktionen durch den Ausdruck $\frac{1}{t}\, ln \frac{a}{a-x}$

" bimolekulare " " " " $\frac{1}{t}\, \frac{x}{(a-x)a}$

" trimolekulare " " " " $\frac{1}{t}\, \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$ u. s. w.

gegeben, und die Ausdrücke sind unter sich so verschieden, dass, wenn der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einer der obigen Formeln einen konstanten Geschwindigkeitskoefficienten liefert, dies bei Anwendung eines der anderen Ausdrücke durchaus nicht der Fall ist. Man erkennt dies auch deutlich aus Folgendem: wenn wir $x$ gleich $\frac{a}{2}$ setzen, d. h. die Zeit berechnen, deren es zur Umwandlung der halben des Umsatzes fähigen Substanzmenge bedarf, so ergiebt sich diese im ersten Falle unabhängig von der ursprünglich angewendeten Koncentration $a$; im zweiten Falle ist sie derselben umgekehrt, im dritten Falle dem Quadrate derselben, und allgemein bei einer $n$-molekularen Reaktion der $(n-1)$ten Potenz derselben umgekehrt proportional. Also

kann man die Frage, wie viel Molekülgattungen an der Reaktion Theil nehmen, einfach in der Weise entscheiden, dass man von einem äquivalenten Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen ausgeht und in zwei Versuchen, in denen die Koncentration variirt wird, die zum Aufbrauch der Hälfte von reaktionsfähiger Substanz erforderliche Zeit ermittelt.

Das Verdienst, auf die Möglichkeit hingewiesen zu haben, aus dem Reaktionsverlaufe einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erlangen, gebührt van't Hoff, der in seiner berühmten, im Vorhergehenden wiederholt citirten Schrift „Études de dynamique chimique" (1884) bereits einige Anwendungen davon gemacht hat.

Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff zerfallen bei höherer Temperatur vollständig in ihre Elemente, und man wäre geneigt, den Reaktionsverlauf als in der Weise

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2$$
$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$$

vor sich gehend zu betrachten, wonach ein Zusammenstoss von je vier Molekülen der beiden Gase zum Umsatze erforderlich sein würde. Hiernach müsste die Berechnung des Geschwindigkeitskoefficienten nach der für quadrimolekulare Reaktionen gültigen Formel konstante Werthe liefern.

Die messende Verfolgung der allmählichen Umwandlung der Gase geschah in beiden Fällen durch Bestimmung der damit verbundenen Aenderung des Druckes, welcher nach Beendigung der Reaktion im Verhältnisse 2 : 3 zugenommen hat. Bei Arsenwasserstoff ergaben sich bei einer Temperatur von 310° (siedendes Diphenylamin) folgende Druckwerthe P in mm Hg, entsprechend den daneben stehenden Zeiten (Stunden):

| $t$ | $P$ | $\frac{1}{t}\log\frac{P_0}{3P_0-2P}$ | $\frac{1}{t}\left[\left(\frac{P_0^3}{3P_0-2P}\right)^3-1\right]$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 784,84 | — | — |
| 3 | 878,5 | 0,03948 | 0,422 |
| 4 | 904,05 | 0,03931 | 0,491 |
| 5 | 928,02 | 0,03943 | 0,581 |
| 6 | 949,38 | 0,03931 | 0,683 |
| 7 | 969,08 | 0,03933 | 0,814 |
| 8 | 987,19 | 0,03935 | 0,975 |

Wenn die Reaktion thatsächlich eine quadrimolekulare wäre, so müsste der in der letzten Kolumne berechnete Ausdruck konstant sein, was aber durchaus nicht der Fall ist; hingegen ist der unter der Annahme, dass die Reaktion unimolekular verläuft, berechnete und in der dritten Kolumne verzeichnete Ausdruck den denkbar kleinsten Schwankungen unterworfen. Es dürfte dies sehr bemerkenswerthe Er-

gebniss wohl dahin zu deuten sein, dass die Zersetzung in der Weise vor sich geht, dass jedes Arsenwasserstoffmolekül für sich in die Atome zerfällt, und dass hierauf je zwei Wasserstoffatome sich zu dem Wasserstoffmolekül und eine uns unbekannte Anzahl von Arsenatomen sich zu dem Molekül des festen Arsens vereinigen, welches sich während der Reaktion abscheidet. Dieselben Resultate ergaben sich auch für den Zerfall des Phosphorwasserstoffes, welcher bei 440° (siedender Schwefel) in sonst gleicher Weise untersucht wurde.

Wie van't Hoff[1]) hervorhebt, beweist der langsame Gang einer derartigen unimolekularen Reaktion, wie die Zersetzung des Arsenwasserstoffs oder Phosphorwasserstoffs, dass nicht alle Moleküle eines Gases sich im selben Zustande befinden; denn sonst würden sie offenbar gar nicht oder alle gleichzeitig zerfallen. Es spricht das Vorkommen aller Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit sehr zu Gunsten der kinetischen Betrachtungen, speziell der Maxwell'schen Anschauung (S. 209), wonach die Temperaturen der einzelnen Gasmoleküle um einen Mittelwerth schwanken.

Häufig verläuft eine Reaktion zu Beginn einfach und glatt und wird erst im weiteren Verlaufe, nachdem die entstandene Menge der Reaktionsprodukte einen merklichen Betrag erreicht hat, durch Nebenreaktionen gestört. In diesem Falle kann man aus der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der anfänglichen Koncentration der reagirenden Substanzen einen Schluss auf die Molekülzahl dieser letzteren ziehen. Bei äquivalenter Koncentration $c$ der reagirenden Bestandtheile ist nämlich die Anfangsgeschwindigkeit

$$v = k c^n,$$

wenn $n$ Moleküle mit einander reagiren; beobachtet man nun die Anfangsgeschwindigkeiten $v_1$ und $v_2$ bei zwei verschiedenen Koncentrationen $c_1$ und $c_2$, so wird

$$n = ln \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{c_2}{c_1}.$$

Man kann, da die Anfangsgeschwindigkeit schwierig direkt zu ermitteln ist, allerdings auf diesem Wege nur angenäherte Resultate erhalten, die jedoch, da $n$ in allen Fällen eine ganze Zahl darstellt, meistens zur Entscheidung ausreichen werden. So fand van't Hoff[2]) in der Einwirkung von Brom auf Fumarsäure in verdünnter wässeriger Lösung eine Reaktion, die nur in ihrem Anfangsstadium glattauf zur Bildung von Dibrombernsteinsäure führt,

$$n = 1{,}87 \text{ (anstatt 2)},$$

ein Werth, der dem erwarteten genügend nahe kommt.

Weitere Anwendungen dieser wichtigen Methode finden sich bei van't Hoff (Chem. Dynamik, S. 193), Nernst und Hohmann (Zeitschr. physik. Chem. **11**. 375, 1893), A. A. Noyes (ibid. **18**. 118, 1895). — Die Behauptung des letzt-

[1]) Chem. Dynamik. S. 187. Braunschweig 1898.
[2]) Études, S. 89.

genannten Forschers (l. c. S. 119), dass „die Methode seit van't Hoff gänzlich in Vergessenheit gerathen zu sein scheine“, ist übrigens denn doch etwas voreilig; abgesehen davon, dass ihm die oben citirte Arbeit von Hohmann und mir entgangen ist, hätte er sich durch einen Blick in die ihm wohlbekannte erste Auflage dieses Buches überzeugen können, dass die Bedeutung der erwähnten Methode daselbst deutlich genug betont ist. — In praxi verfährt man übrigens, wie ich in der oben erwähnten Arbeit gezeigt habe, genauer so, dass man für das Anfangsstadium die Ausdrücke

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}, \text{ etc.}$$

berechnet, und zusieht, ob sie vom Volum des Reaktionsgemisches unabhängig oder umgekehrt proportional der ersten Potenz oder umgekehrt proportional der zweiten Potenz etc. sind.

Nach dem früher wiederholt Betonten bedarf es wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, dass man auf keinem der angedeuteten Wege zu einem Aufschluss über die Frage gelangt, ob sich eine im grossen Ueberschuss zugegen befindliche Molekülgattung, z. B. das Lösungsmittel, an der fraglichen Reaktion betheiligt oder nicht; es liegt hier der Fall ähnlich wie früher (S. 262 und 430), wo wir konstatirten, dass Hydratisirungen gelöster Substanzen ohne Einfluss auf ihre Gefrierpunktserniedrigungen sind.

**Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution.** Das Prinzip der intramolekularen Reaktion (S. 281) beruhte auf der Untersuchung der Leichtigkeit, mit welcher Abspaltungsprodukte von der betreffenden Verbindung gebildet wurden und ist wiederholt speciell bei stereochemischen Fragen zur Anwendung gekommen (S. 287 und 289). Wir haben nunmehr die Methoden kennen gelernt, wie der zweifellos etwas vage Begriff der „Leichtigkeit“ durch eine wohl definirte und zahlenmässig ausdrückbare Grösse, nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit, zu ersetzen ist. Die praktische Anwendung dieser Erkenntniss ist noch grossentheils Sache der Zukunft; doch ist sie bereits mehrfach mit guten Ergebnissen erfolgt.

Es erkannte z. B. Evans [1]) einen Zusammenhang zwischen der stereochemischen Konstitution der Chlorhydrine und der Geschwindigkeit, mit welcher sie Chlorwasserstoff im Sinne der Gleichung

$$R\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + KOH = KCl + H_2O + R:O$$

abspalten; der Fortschritt der in verdünnter Lösung sich abspielenden Reaktion wurde durch Titration des entstandenen Chlorkaliums ermittelt. Bei Diskussion seiner Zahlen geht Evans von der Ansicht aus, dass der Abstand zwischen Hydroxyl und Chlor im Molekül für die Geschwindigkeit der Oxydbildung maassgebend sein, dass letztere nämlich um so grösser sein muss, je näher diese beiden Radikale aneinander

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 337 (1891).

gelagert sind. Der Raum gestattet nicht ein weiteres Eingehen auf die gewonnenen Schlussfolgerungen über die Konstitution der sieben untersuchten Chlorhydrine.

Von weiteren ähnlichen Anwendungen der chemischen Kinetik, die offenbar noch reiche Ausbeute für die Frage nach dem Mechanismus chemischer Prozesse versprechen, sei noch hingewiesen auf die wichtigen Arbeiten von A. Hantzsch (Zeitschr. physik. Chem. **13.** 509, 1894) und besonders auf H. Goldschmidt's Untersuchung der Bildung der Amidoazoverbindungen (Goldschmidt und Reinders, Ber. deutsch. chem. Ges. **29.** 1369 u. 1899, 1896), der Azofarbstoffe (Goldschmidt und Merz, Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 670, 1897, Goldschmidt und Buss, ibid. 2075) und des Anilids (Goldschmidt und Wachs, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 353, 1897). — Von Untersuchungen, die die Frage nach der Beziehung zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit betreffen, seien erwähnt Conrad und Brückner, Beiträge zur Bestimmung von Affinitätskoefficienten (Zeitschr. physik. Chem. **3.** 450, **4.** 273. 450, **5.** 289, **7.** 274. 283, 1889—91). — Wildermann, Ueber die Geschwindigkeit der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe (ibid. **8.** 661, 1891). — H. Goldschmidt, Ueber die Esterbildung (Ber. deutsch. chem. Ges. **28.** 3218, **29.** 2208, 1896); vgl. hiezu auch Donnan, ibid. 2422, und Kellas, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 221 (1897).

**Autokatalyse.** Bisweilen wirken Molekülgattungen, die unter den reagirenden sich befinden, katalytisch; ein Beispiel hierfür haben wir bereits S. 420 in der Bildung von Estern aus Amylen und Säure, oder in ihrem Zerfall in letztere Substanzen kennen gelernt, woselbst die Säure katalytisch sowohl die Bildung als auch den Zerfall des Esters beschleunigte. Reiner Ester ist recht stabil; sowie aber theilweiser Zerfall eingetreten ist, schreitet derselbe rapide weiter.

Aehnlich liegt die Sache bei dem Uebergang von Oxysäuren in Laktone, dessen Geschwindigkeit von Hjelt[1]), und besonders mit Rücksicht auf die Katalyse von Henry (S. 519) und Collan[2]) untersucht worden ist. So verwandelt sich z. B. $\gamma$-Oxyvaleriansäure in wässeriger Lösung unter Wasserabgabe in Valerolakton und, wie in der Regel bei derartigen Vorgängen, wirkt die Gegenwart einer fremden Säure beschleunigend auf den Vorgang ein; das katalytisch eigentlich Wirksame sind natürlich die freien Wasserstoffionen. Nun ist die Säure selber aber theilweise elektrolytisch dissociirt, d. h. in einer Lösung von Oxyvaleriansäure sind bereits ohne Zusatz einer fremden Säure freie Wasserstoffionen enthalten, und es drängt sich sofort die Vermuthung auf, dass auch diese katalytisch wirken müssen, d. h. das die Säure sich „autokatalysirt"[3]). Diese Vermuthung ist leicht experimentell zu prüfen. Setzt man zu der Säure ein aus ihr gebildetes Neutralsalz, so geht nach den Dissociationsgesetzen die Dissociation zurück, d. h. die Anzahl der freien H-Ionen verringert sich sehr bedeutend. Zusatz des Natriumsalzes z. B. muss demgemäss die Um-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **24.** 1236 (1891).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 130 (1892).
[3]) Ostwald, Sächs. Akad. Ber. 1890, S. 189.

wandlung der Säure in das Lakton ausserordentlich stark verlangsamen. Thatsächlich behielt die Säure denn auch bei Gegenwart ihres Natriumsalzes ihren Titer Tage lang fast unverändert. Eine weitere, ebenfalls durch das Experiment völlig bestätigte Folgerung aus dieser Annahme ist die, dass die Umwandlung der Säure in das Lakton nicht der für unimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung gemäss erfolgt, sondern dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Koncentrationen der nicht dissociirten Säure und der Wasserstoffionen in jedem Augenblick proportional zu setzen ist. Auch diese Erscheinungen, wie so viele andere der chemischen Kinetik, wo es sich um die Einwirkung von Elektrolyten handelt, würden unerklärlich sein, wenn nicht die Hypothese der elektrolytischen Dissociation sie uns als geradezu selbstverständliche Forderungen erkennen liess.

**Verlauf unvollständiger Reaktionen.** Es seien nun schliesslich noch dem allgemeinen Falle einige Worte gewidmet, dass eine Reaktion Halt macht, bevor der weitaus grösste Theil des möglichen Umsatzes erfolgt ist. Dies findet statt bei der Esterbildung (S. 417); mischt man z. B. ein Mol Alkohol und ein Mol Essigsäure, so gelangt die gegenseitige Einwirkung zum Stillstande, nachdem $^2/_3$ der in maximo möglichen Estermenge sich gebildet hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit $t$, wo die gebildete Estermenge $x$ beträgt, ist hier gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2,$$

worin $k$ und $k'$ die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Führen wir in obige Gleichung den aus dem Gleichgewichtszustande des Systems ermittelten Werth des Verhältnisses beider

$$\frac{k}{k'} = 4$$

ein, so ergiebt sich durch Integration:

$$\frac{4}{3}\left(k - k'\right) = \frac{1}{t} \log \frac{2-x}{2-3x}.$$

Die Geschwindigkeit der Esterbildung unter den obigen Bedingungen ist von Berthelot und Péan de St. Gilles bei Zimmertemperatur gemessen worden.

| $t$ | $x$ beob. | $x$ ber. |
|---|---|---|
| 0 Tage | 0,000 | 0,000 |
| 10 „ | 0,087 | 0,054 |
| 19 „ | 0,121 | 0,098 |
| 41 „ | 0,200 | 0,190 |
| 64 „ | 0,250 | 0,267 |
| 103 „ | 0,345 | 0,365 |
| 137 „ | 0,421 | 0,429 |
| 167 „ | 0,474 | 0,472 |
| 190 „ | 0,496 | 0,499 |
| ∞ „ | 0,677 | 0,667 |

Die in der dritten Kolumne berechneten Werthe[1]) von $x$ folgen aus der theoretischen Formel, wenn man darin

$$\frac{4}{3}\left(k - k'\right) = 0{,}00575$$

annimmt. Ausser zu Beginn des Versuches, wo störende Nebenwirkungen vorhanden zu sein schienen, ist die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung eine durchaus gute. Wir werden am Schlusse des Kapitels noch einmal auf diese Rechnung zurückkommen.

Setzt man zu einer koncentrirten Lösung von Wasser in Alkohol eine kleine Menge Säure, so kann man die Koncentration des Wassers und des Alkohols als konstant ansehen, und es folgt demgemäss für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a - x\right) - k_2 x,$$

wenn $a$ die zugesetzte Säuremenge, $x$ die zur Zeit $t$ gebildete Estermenge bedeutet. Dieselbe Gleichung gilt natürlich, wenn man zum Alkohol-Wassergemisch eine kleine Menge Ester zusetzt, und unter die zugesetzte, unter $x$ die zur Zeit $t$ zersetzte Estermenge versteht; nur geht dann die Reaktion in entgegengesetzter Richtung vor sich. Führen wir in vorstehende Gleichung die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

ein und integriren, so wird

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \, ln \, \frac{Ka}{Ka + (1 + K)\, x}.$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist durch eine grosse Anzahl Versuche von W. Kistiakowsky[2]) geprüft und insbesondere auch der

[1]) Guldberg u. Waage, J. pr. Chem. [2] **19.** 69 (1879).

[2]) Wied. Beibl. 1891, S. 295; Chemische Umwandlung in homogenen Gebilden. Petersburg 1895. Vgl. auch O. Knoblauch, Zeitschr. physik. Chem. **22.** 268 (1897).

wichtige Nachweis erbracht worden, dass man für $k_1 + k_2$ dieselben Werthe erhält, gleichgültig, ob man sie aus der Bildung oder aus dem Zerfalle des Esters bestimmt.

Die Gleichgewichtsbedingung ist

$$K = \frac{x_0}{a - x_0}$$

und in obenstehende Gleichung eingesetzt wird

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a - x_0}{a - x_0 - x}.$$

Die nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf die Bildung und Zersetzung des Ameisensäuremethylesters bei 25°; das Alkoholwassergemisch enthielt 43,9 Prozent Alkohol. Zur Beschleunigung der Reaktion war eine kleine, lediglich katalytisch wirksame Menge Salzsäure zugesetzt.

Bildung des Esters.

| $t$ | $a - x_0 - x$ | $k_1 + k_2$ |
|---|---|---|
| 0 | 13,74 | — |
| 60 | 10,75 | 176 |
| 100 | 9,14 | 177 |
| 210 | 5,92 | 174 |

Zersetzung des Esters.

| $t$ | $a - x_0 - x$ | $k_1 + k_2$ |
|---|---|---|
| 0 | 19,83 | — |
| 40 | 16,91 | 173 |
| 60 | 15,54 | 176 |
| 90 | 13,82 | 174 |

Die Mittelwerthe aus beiden Reihen (176 und 175) zeigen vortreffliche Uebereinstimmung.

Ein weiteres Beispiel für einen unvollständigen Reaktionsverlauf wurde von P. Henry (S. 519) bei der Untersuchung der Umwandlung von Oxybuttersäure in Lakton gefunden; da zur Beschleunigung des Vorganges reichlich Wasserstoffionen (in Gestalt von Salzsäure) zugesetzt wurden, so kann man die schwächere Oxybuttersäure als gänzlich undissociirt ansehen, und für den Reaktionsverlauf folgt

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x,$$

wenn $a$ die ursprünglich vorhandene und $x$ die in Lakton verwandelte Säure bedeutet, und integrirt, wie oben,

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}.$$

Bei der Ausführung des Versuchs betrug die anfängliche Koncentration der Säure $\frac{1}{5,66}$ g-Aequivalent im Liter; ein abpipettirtes Volum verbrauchte 18,23 ccm einer Barytlösung, abzüglich der zugesetzten Salzsäure. Nach längerer Zeit betrug der Titer konstant 13,28, somit wird

$$K = \frac{13,28}{18,23 - 13,28} = 2,68$$

und die bei 25° ausgeführte Versuchsreihe ergab:

| $t$ | $x$ | $k_1 + k_2$ |
|---|---|---|
| 21 | 2,39 | 0,0411 |
| 50 | 4,98 | 0,0408 |
| 80 | 7,14 | 0,0444 |
| 120 | 8,88 | 0,0400 |
| 220 | 11,56 | 0,0404 |
| 320 | 12,57 | 0,0398 |
| 47 Stund. | 13,28 | — |

Die Werthe von $t$ bedeuten Minuten, diejenigen von $x$ sind die in Cubikcentimeter der Barytlösung ausgedrückten Mengen gebildeten Laktons; $a$ beträgt im gleichen Maasse 18,23. Die Konstanz des nach obiger Gleichung berechneten Werthes von $k_1 + k_2$ ist befriedigend.

Wie Küster[1]) gezeigt hat, gilt bei der wechselseitigen Umwandlung der beiden Hexachlorketo-R-Pentene die gleiche Reaktionsformel; ein Gemisch beider Isomere strebt einem mit der Temperatur ziemlich veränderlichen Gleichgewichte zu. Hervorgehoben sei, dass der von Küster untersuchte Fall ein flüssiges Gemisch der beiden in einander umwandelbaren Molekülgattungen ohne Gegenwart eines Lösungsmittels betrifft.

Nach Walker und Kay (Journ. chem. Soc. 1897, S. 489; Zeitschr. physik. Chem. **24.** 372, 1897) verläuft die Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat im Sinne der Gleichung

$$\overset{+}{NH_4} + \overset{-}{CNO} = CO(NH_2)_2;$$

bezeichnet $a$ die anfänglich vorhandene Menge Ammoniumcyanat, $\alpha$ den Dissociationsgrad zur Zeit $t$, so wird

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha^2(a - x) - k'x.$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 161 (1895).

**Tautomerie.** Betrachten wir ein Gemisch zweier Isomere, die wie in dem soeben erwähnten, von Küster untersuchten Falle gegenseitiger Umlagerung fähig sind, und nehmen wir an, dass sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren sehr schnell herstellt; würden wir versuchen, einem solchen Gemische durch irgend eine chemische Trennungsmethode eine Komponente zu entziehen, so würde sofort in Folge Störung des Gleichgewichts die andere Komponente sich in die erstere verwandeln, d. h. das ganze Gemisch würde so reagiren, als ob es nur aus der ersten Komponente bestände. Würden wir hingegen ein chemisches Reagens anwenden, das nur auf die zweite Komponente einwirkt, so würde umgekehrt das ganze Gemisch sich so verhalten, als ob es nur aus der zweiten Komponente bestände. Ein solches Gemisch würde also im Sinne zweier Konstitutionsformeln zu reagiren im Stande sein, d. h. wir hätten die S. 283 besprochene Erscheinung der Tautomerie.

Nach dieser in neuerer Zeit wiederholt geäusserten Auffassung [1]) würde also auch z. B. die Blausäure ein Gemisch der Moleküle NCH und CNH sein, die aber bei gewöhnlicher Temperatur so schnell sich in einander umzulagern vermögen, dass eine Trennung nicht möglich oder wenigstens sehr schwierig ist, ebenso wie bei höheren Temperaturen in dem von Küster untersuchten Gemische eine Trennung nicht möglich wäre, weil der Uebergang der beiden Isomeren in einander daselbst zu schnell erfolgt. Temperaturerniedrigung ist nach dieser Anschauung ein Mittel, das die Isolirung der beiden tautomeren Formen erleichtert.

Die eben dargelegte Anschauung hat durch die jüngst erfolgte Trennung der beiden tautomeren Formen des Acetessigesters eine bemerkenswerthe Stütze erfahren [2]).

Ob alle Beobachtungen über Tautomerie so zu deuten sind, ist damit natürlich noch nicht endgültig entschieden; wohl aber lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass jedes Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren einen Fall von Tautomerie liefert, wenn durch irgend ein Mittel (Temperaturerhöhung, Gegenwart von Katalysatoren) die Umwandlungsgeschwindigkeit hinreichend gesteigert wird.

**Komplikationen des Reaktionsverlaufs.** Es kommt zuweilen vor, dass der Verlauf einer Reaktion ein anderer ist, als er nach der Differentialgleichung sein sollte, welche dem Reaktionsschema entspricht. In den meisten Fällen hat es sich dann herausgestellt, dass die entstandenen Zersetzungsprodukte zu Nebenreaktionen Anlass gaben, welche die Einfachheit der Verhältnisse trübten; so wirkte, wie wir S. 516 sahen, das bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak gebildete Ammoniumsalz sekundär auf den Dissociationszustand der Basis

---

[1]) Aehnliche Ideen findet man bereits bei Laar, Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 648 (1885).

[2]) R. Schiff, ibid. **31.** 205. 601. 1304 (1898).

ein und gab zu Unregelmässigkeiten Anlass, die anfänglich unerklärlich schienen, später aber, nachdem die Natur der Störung erkannt war, sich ebenfalls in Rechnung setzen liessen.

In anderen Fällen aber erklärte sich die Diskrepanz zwischen Rechnung und Versuch dadurch, dass die Reaktionsgleichung, welche der Aufstellung der betreffenden Differentialgleichung zu Grunde gelegt wurde, nicht der Wirklichkeit entsprach, wovon wir ebenfalls mehrere Beispiele kennen gelernt haben. Zur Anwendung des Massenwirkungsgesetzes muss eben der Mechanismus der Reaktion bekannt sein; denn zur Aufstellung des Ausdrucks für die Reaktionsgeschwindigkeit benöthigt man der Kenntniss sowohl der Art der reagirenden Molekülgattungen, wie auch der Anzahl, mit welcher sich jede einzelne an der Reaktion betheiligt. In vielen Fällen hat es sich bereits gezeigt, dass bei Reaktionen, an denen Elektrolyte Theil nehmen, nur diejenigen Formeln zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes sich eignen, welche den Anschauungen der elektrolytischen Dissociationstheorie entsprechend abgeleitet sind, während die früher übliche Auffassung des Mechanismus der Reaktion vollständig versagt.

Letzteres findet nun auch bei einer von Ostwald[1]) gelegentlich untersuchten fast vollständig verlaufenden Reaktion statt:

$$HBrO_3 + 6\,HJ = HBr + 3\,H_2O + 3\,J_2,$$

deren Fortschritt in wässeriger Lösung sich bequem messend verfolgen lässt. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen der links stehenden Substanzen aus, so würde, wenn bei Beginn der Reaktion $a$ Moleküle $HBrO_3$ und $6a$ Moleküle HJ im Liter des Reaktionsgemisches vorhanden sind, im Sinne der älteren Auffassung die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^7$$

für den Reaktionsverlauf gültig sein, worin $x$ die nach der Zeit $t$ umgesetzte Menge $HBrO_3$ bedeutet. Allein es zeigt sich, dass die Gleichung

$$\frac{1}{(a-x)^6} - \frac{1}{a^6} = k\,t,$$

welche durch Integration der obigen folgt, sich dem Reaktionsverlaufe nicht anpasst. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie wird dies leicht verständlich; denn wenn wir die Stoffe als vollkommen dissociirt annehmen, was bei verdünnten Lösungen mit guter Annäherung gestattet ist, so gelangen wir zu dem Reaktionsschema

$$7\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} + 6\overset{-}{J} = \overset{+}{H} + \overset{-}{Br} + 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Ein Wasserstoffion befindet sich zu beiden Seiten der Gleichung und kann deshalb fortgelassen werden; im Uebrigen können wir die Reaktion in folgende beiden Einzelreaktionen zerlegen:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 127 (1888).

$$6\overset{+}{H} + \overset{-}{BrO_3} = \overset{-}{Br} + 3H_2O,$$

$$6\overset{-}{J} = 3J_2;$$

diese beiden Einzelreaktionen laufen aber nicht unabhängig neben einander, sondern müssen im gleichen Tempo sich abspielen, weil die freie Elektricität der H-Ionen sich mit derjenigen der J-Ionen in jedem Augenblicke neutralisiren muss.

Nach A. A. Noyes[1]) handelt es sich im oben erwähnten Falle um eine bimolekulare Reaktion und er erklärt sie durch die Hypothese, dass der Vorgang in folgenden Einzelreaktionen verläuft:

$$HJ + HBrO_3 = HBrO_2 + HJO,$$
$$HJ + HBrO_2 = HBrO + HJO,$$
$$HJ + HBrO = HBr + HJO,$$
$$3HJ + 3HJO = 3H_2O + 3J_2;$$

nur der erstere bimolekulare Vorgang soll merkbare Zeit erfordern und daher die Geschwindigkeit der Reaktion bedingen, während die übrigen Prozesse momentan sich abspielen und daher auch merkliche Mengen intermediärer Zwischenprodukte nicht auftreten lassen.

Aehnlich liegen wahrscheinlich die Verhältnisse bei der von Landolt[2]) untersuchten Wechselwirkung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, die auf einander im Sinne der Gleichung

$$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

reagiren; ausserdem wirkt der gebildete Jodwasserstoff auf die Jodsäure im Sinne der Gleichung

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2.$$

Fügt man etwas Stärkelösung hinzu, so tritt in dem Augenblick, wo die hinreichende Jodmenge in Freiheit gesetzt ist, eine Blaufärbung der Lösung ein. Die Zeit, welche zwischen Herstellung der Lösung und Eintritt der Blaufärbung verfloss und meistens nur nach Sekunden zählte, wurde von Landolt für wechselnde Mengenverhältnisse der reagirenden Substanzen gemessen, und wenn diese Zeit auch kein einfaches und direktes Maass der Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, vielmehr eine ziemlich komplizirte Bedeutung besitzt, so kann man doch wenigstens sagen, dass die Reaktion um so schneller verläuft, je kürzer jene ist. Es gelang übrigens, die Zeit, welche zwischen der Herstellung des Reaktionsgemisches und der durch die Blaufärbung der zugesetzten Stärke sichtbar gemachten Abscheidung von freiem Jod verfliesst, in vortrefflicher Uebereinstimmung mit allen zahlreichen Beobachtungen durch die empirische Formel

$$t = \frac{524{,}35}{C_S^{\ 0{,}904}\, C_J^{\ 1{,}642}} \text{ sec.}$$

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 118 (1895).

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **18.** 249 (1885), **19.** 1317 (1886).

darzustellen; darin bedeuten $C_S$ und $C_J$ die Koncentrationen der schwefligen Säure und Jodsäure, ausgedrückt in g-Molekülen pro Kubikmeter. Die Formel gilt für 20°.

**Einfluss des Mediums.** Streng genommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoefficienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo in Folge des stofflichen Umsatzes die Natur des Mediums, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Aenderung erfährt; diese Bedingung ist sicherlich nur mangelhaft bei der oben betrachteten Esterbildung, während deren Verlauf die Natur des Mediums sich erheblich ändert, höchst wahrscheinlich aber sehr vollkommen bei den in gasförmigen Systemen und zweifellos bei den in verdünnter Lösung verlaufenden Reaktionen erfüllt. Thatsächlich fanden wir bei den letzteren denn auch die ausgezeichnetsten Bestätigungen des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf die chemische Kinetik.

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Mediums, in welchem der Umsatz stattfindet, sich ändert, ist bisher nur vereinzelt in Angriff genommen. Was gasförmige Systeme anlangt, so folgt aus der Thatsache, dass ein Gleichgewicht in einem solchen System, z. B. die Dissociation eines Gases, durch Beimengung eines fremden indifferenten Gases nicht verschoben wird, ganz unzweifelhaft, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, welche sich im Gleichgewichte gerade kompensiren, wenn überhaupt, so doch sicherlich in gleicher Weise beeinflusst werden; die wahrscheinlichste Annahme ist, dass sie alle beide ungeändert bleiben, d. h. dass indifferente Gase auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sind. In der That hat E. Cohen[1]) konstatirt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs durch Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff nicht geändert wird.

Das aus vielen Gründen sehr interessante Problem, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer Lösung vor sich gehenden chemischen Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert, ist zum ersten Male eingehend von Menschutkin[2]) in Angriff genommen, welcher dazu die zur Bildung von Tetraäthylammoniumjodid führende Einwirkung von Triäthylamin auf Aethyljodid wählte:

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Ein Volum der Mischung beider Substanzen wurde immer mit 15 Volumina eines Lösungsmittels zusammengebracht und im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Zeit auf 100° erhalten, worauf die gebildete Menge der Ammoniumbase titrirt und so der Fortschritt der Reaktion ermittelt wurde. Letztere verlief in allen untersuchten 23 Lösungsmitteln normal, d. h. der für bimolekulare Reaktionen gültigen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **25.** 483 (1898).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 41 (1890).

Formel entsprechend, und vollständig; allein die Werthe des Geschwindigkeitskoefficienten $k$ variirten mit der Natur des Lösungsmittels in ausgesprochenster Weise, wie einige in folgender Tabelle verzeichnete Zahlen beweisen:

| Lösungsmittel | $k$ | Lösungsmittel | $k$ |
|---|---|---|---|
| Hexan . . . . . | 0,000180 | Methylalkohol . . . | 0,0516 |
| Heptan . . . . . | 0,000235 | Aethylalkohol . . . | 0,0366 |
| Xylol . . . . . . | 0,00287 | Allylalkohol . . . | 0,0433 |
| Benzol . . . . . | 0,00584 | Benzylalkohol . . . | 0,133 |
| Aethylacetat . . . | 0,0223 | Aceton . . . . . | 0,0608 |
| Aethyläther . . . . | 0,000757 | | |

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe, sowie ungesättigter Bindungen im Molekül sind hiernach günstig für die Reaktionsgeschwindigkeit; in homologen Reihen nimmt sie in der Regel mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

Im hohen Grade aber scheint bemerkenswerth der Umstand, dass die mit grosser „dissociirender Kraft“ gegenüber gelösten Substanzen (vgl. S. 261 und 429) ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach, wenigstens im Grossen und Ganzen, gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die grösste Reaktionsfähigkeit ertheilen; auf eine rein physikalische Wirkung des Lösungsmittels, die etwa darin bestehen könnte, dass jenes die Zahl der molekularen Zusammenstösse ändert, lassen sich, wie auch Menschutkin betont, die enormen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten sicherlich nicht zurückführen.

Auch zum Lösungsmittel gefügte indifferente Stoffe können die „Natur des Mediums“ und somit die Reaktionsgeschwindigkeit merklich ändern; vielleicht ist die S. 509 erwähnte Wirkung der Neutralsalze zum Theil auf einen solchen Einfluss zurückzuführen. Nach einer eingehenden Untersuchung Bushböck's[1]) über die Einwirkung fremden Zusatzes auf die Umsetzung von in Wasser gelöstem Kohlenoxysulfid

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S$$

ist ein Zusammenhang mit der inneren Reibung der Lösung wahrscheinlich.

**Kinetik heterogener Systeme.** Die Geschwindigkeit der Einwirkung in heterogenen Systemen besitzt nicht entfernt das gleiche theoretische Interesse wie die Reaktionsgeschwindigkeit homogener Systeme, weil sie in höchstem Maasse von der Grösse und Beschaffenheit der Trennungsfläche der reagirenden Phasen und von anderen Umständen sekundärer Natur, wie Diffusionsfähigkeit, abhängig ist.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 123 (1897).

Aus diesen Gründen bietet es Schwierigkeiten, bei Vorgängen, wie Auflösung von festen Stoffen in einem Lösungsmittel oder von Metallen in Säuren, konstante und einfacher Deutung fähige Zahlen zu erhalten, welche ein Maass für die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion abgeben. Gerade bei festen Stoffen ist die Oberflächenbeschaffenheit grossen Schwankungen unterworfen und es bietet nicht geringe Schwierigkeiten, das betreffende Material von hinreichend gleichförmiger Beschaffenheit zu erhalten. Die Auflösungsgeschwindigkeit von reinem Zink in Säuren wächst ausserordentlich in Folge nur geringer fremdartiger Beimengungen, was sich sehr einfach aus der elektromotorischen Wirksamkeit dieser Beimengungen gegen das Zink erklärt, die zu einer Ausbildung unzähliger kleiner Kreisströme und einer hierdurch verursachten elektrolytischen Ueberführung des Zinks in die Lösung Veranlassung geben. Aus diesem Grunde haben die zahlreichen Versuche hierüber noch zu keinem einfachen Resultate geführt [1]).

Nach dem Massenwirkungsgesetze liegen für die Auflösung von Metallen in Säuren und für analoge Vorgänge folgende Annahmen nahe: die Geschwindigkeit des Umsatzes wird in jedem Augenblicke 1. der Grösse der Berührungsfläche $O$ von Metall und Säure, 2. der Koncentration der Säure proportional sein; bezeichnet man den Säuretiter, welchen die Lösung bei Beginn des Vorganges zur Zeit $t = 0$ besitzt, mit $a$ und somit denjenigen zur Zeit $t$, nachdem $x$ Aequivalente Metall in Lösung gegangen sind, mit $a - x$, so folgt aus obigen Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. für die in der Zeit $dt$ in Lösung gehende Menge $dx$ des Metalls

$$\frac{dx}{dt} = kO(a - x)$$

oder integrirt unter der Annahme, dass während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wird,

$$ln \frac{a}{a - x} = kOt,$$

worin $k$ den Geschwindigkeitskoefficienten bedeutet. Die Formel kann wohl schon deshalb nur eine annähernde Gültigkeit besitzen, weil der wohl unzweifelhaft vorhandene Einfluss des durch die Auflösung des Metalls gebildeten Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt ist.

Obige Formel hat Boguski [2]) bei Versuchen leidlich verifiziren können, welche er über die Auflösungsgeschwindigkeit von carrarischem Marmor in Säuren anstellte. Eine gewogene Marmorplatte wurde in

---

[1]) De la Rive (1830); Boguski, Ber. deutsch. chem. Ges. **9.** 1646 (1876); Kajander, ibid. **14.** 2050 u. 2676 (1881); Spring u. van Aubel, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 465 (1887) u. A.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9.** 1646 (1876); vgl. auch Boguski u. Kajander, ibid. **10.** 34 (1877).

äure eingetaucht und nach gemessener Zeit herausgenommen, getrocknet und wiederum gewogen; aus der Gewichtsabnahme ergaben ich die bestimmten Werthen von $t$ entsprechenden $x$-Werthe. Aequialente Lösungen von HCl, HBr und $HNO_3$ wirkten, wie zu erwarten, nit gleicher Geschwindigkeit auf den Marmor ein. Von Spring[1]) ist päterhin der Einfluss der Temperatur besonders untersucht worden; s zeigte sich, dass einer Temperaturerhöhung von 15° auf 35° und on 35° auf 55° je eine Verdoppelung der Auflösungsgeschwindigkeit ntsprach, dass also auch auf Reaktionen in heterogenen Systemen die Temperatur einen ähnlich stark beschleunigenden Einfluss ausübt, wie r bei homogenen Systemen regelmässig konstatirt wurde. Doppelspath eigte eine etwas verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit, wenn der Angriff der Säure nach seinen beiden krystallographischen Hauptrichtungen rfolgte[2]); der Quotient der Reaktionsgeschwindigkeiten in Richtung les Quer- und des Längsschnittes des Krystalls betrug bei 15° 1,13, ei 35° 1,15 und bei 55° 1,14.

Neuerdings haben A. A. Noyes und W. R. Whitney[3]) den Nachweis erbracht, dass die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in jedem Augenblicke der Differenz zwischen der Koncentration ler Sättigung und der im betrachteten Augenblicke herrschenden proportional ist.

Die Krystallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, nit der die Krystallbildung in einer unterkühlten Flüssigkeit fortschreitet, ist von Gernez (1882), Moore (1893) und besonders eingehend theoretisch und experimentell von G. Tammann (Friedländer und G. Tammann, Zeitschr. physik. Chem. **24.** 152, 1897, Tammann, ibid. **25.** 441, **26.** 307, 1898) untersucht worden. Der allgemeine Verlauf ist der, dass sie zunächst mit dem Grade der Unterkühlung ansteigt, dann ein Maximum erreicht, um bei starker Unterkühlung abzufallen; ler Abfall kann so weit gehen, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit praktisch auf Null herabsinkt, so dass die unterkühlte Flüssigkeit die Fähigkeit der Krystallisation überhaupt verliert und glasige Beschaffenheit annimmt. Die maximale Krystallisationsgeschwindigkeit beträgt z. B. für Phosphor 60000, Azobenzol 570, Benzophenon 55, Salol 4, Betol 1 mm pro Minute, d. h. sie variirt von Substanz zu Substanz in allerhöchstem Maasse.

Nach Tammann ist die Deutung der hier beobachteten merkwürdigen Erscheinungen folgende. An der Grenzfläche von erstarrter und geschmolzener Flüssigkeit herrscht die Temperatur des Gefrierpunktes und man misst daher (bei nicht zu starker Unterkühlung) die dieser Temperatur entsprechende Krystallisationsgeschwindigkeit, die dementsprechend innerhalb gewisser Grenzen vom Grade der Unterkühlung unabhängig ist. Bei schwacher Unterkühlung (weniger als ca. 15°) wird die Geschwindigkeit geringer, theils weil sie durch stets vorhandene Verunreinigungen, die bei schwacher Unterkühlung sich stark bemerkbar machen, verkleinert wird, theils weil die Zahl der Krystallisationskeime noch zu gering ist; daher kommt es, dass die Geschwindigkeit bei sehr geringen Unterkühlungen sehr klein wird und zunächst mit der Unterkühlung nahe proportional ansteigt, bis das Maximum erreicht ist. Bei sehr starker Unterkühlung hingegen reicht die Schmelzwärme nicht aus, um die Grenzfläche von erstarrter und geschmolzener Flüssigkeit

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 209 (1887).
[2]) Spring, ibid. **2.** 13 (1888).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **23.** 689 (1897).

auf die Gefriertemperatur zu bringen; dieser Temperaturabfall bewirkt dann die starke Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit bei grosser Unterkühlung.

**Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichts.** Am Schlusse unserer Betrachtungen über den Verlauf chemischer Vorgänge wollen wir noch einmal zur Besprechung der Gleichgewichtszustände zurückkehren. Es wurde wiederholt darauf hingewiesen, dass im Sinne der kinetischen Molekulartheorie jeder Gleichgewichtszustand zwischen gegenseitiger Umwandlung fähigen Stoffen, mag derselbe mehr physikalischer, mag er ausgesprochen chemischer Natur sein, mag er in einem homogenen, mag er in einem heterogenen System sich herstellen, nicht als ein statischer, sondern als ein dynamischer aufzufassen ist; dieser Anschauung gemäss nehmen wir nicht an, dass im Gleichgewicht die stoffliche Umwandlung überhaupt aufgehört hat, sondern dass sie nur im einen Sinne mit der gleichen Geschwindigkeit sich vollzieht wie im anderen, und dass aus diesem Grunde in Summa keine Aenderung am System zu beobachten ist.

In dieser Weise gaben wir uns Rechenschaft vom Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf (S. 216), zwischen Alkohol und Essigsäure einerseits und Ester und Wasser andrerseits (S. 401), zwischen einem gleichen in Lösung und im Gaszustande befindlichen (S. 450) oder sich zwischen zwei Lösungsmitteln vertheilenden Stoffe (S. 454) u. s. w. In allen diesen Fällen wurde der Gleichgewichtszustand dadurch charakterisirt, dass während jedes Zeitmomentes der Umsatz im einen Sinne der Reaktionsgleichung ebenso viel wie im entgegengesetzten betrug.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie gross dieser Umsatz in jedem einzelnen Falle ist, eine Frage jedoch, von der mir nicht bekannt ist, dass sie bisher aufgeworfen oder gar beantwortet wurde. Es ist jedenfalls evident, dass im Sinne der molekular-theoretischen Betrachtungsweise diese Frage ihre vollkommene Berechtigung und ihr Gegenstand eine wohl definirbare physikalische Bedeutung besitzt, auch wenn sie sich einer direkten experimentellen Beantwortung naturgemäss entzieht. So ist es gewiss von Interesse, zu wissen, wie viel Ester und Wasser sich während der Zeiteinheit im Gleichgewichtszustande zwischen diesen Stoffen und zwischen Alkohol und Essigsäure bildet; die gleiche Menge muss sich dann natürlich während derselben Zeit in Alkohol und Essigsäure umsetzen.

In der That ist die Beantwortung dieser Frage in allen den Fällen möglich, wo wir die Reaktionsgeschwindigkeit einer nicht vollständig verlaufenden Reaktion messen können, wie es z. B. im eben erwähnten Falle möglich gewesen ist; bezeichnen wir wieder die Koefficienten, welche den partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen der Reaktionsgleichung entsprechen, mit $k$ und $k'$ (S. 527), so liefert die Messung der thatsächlichen Geschwindigkeit die Differenz

$$k - k',$$

und die Messung des Gleichgewichtszustandes den Quotienten

$$\frac{k}{k'},$$

woraus sich dann $k$ und $k'$ einzeln und somit auch der gegenseitige Umsatz im Gleichgewichtszustande berechnen lässt.

Aus der experimentell gemessenen Geschwindigkeit der Esterbildung bei äquivalentem Mengenverhältniss von Alkohol und Säure fanden wir für

$$k - k' = \frac{3}{4} \frac{1}{t} \ln \frac{2 - x}{2 - 3x}$$

und zwar betrug, als die umgesetzte Menge $x$ nach Aequivalenten und die Zeit $t$ nach Tagen gezählt wurde,

$$\frac{4}{3} (k - k') = 0{,}00575.$$

Ferner war (S. 419)

$$\frac{k}{k'} = 4$$

woraus sich

$$k = 0{,}00575$$

berechnet. Da nun im Gleichgewicht je $\frac{1}{3}$ Aequivalent Alkohol und Säure vorhanden sind, so folgt die (früher als „partielle" bezeichnete) Geschwindigkeit des Umsatzes im Gleichgewichtszustande

$$v = 0{,}00575 \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0{,}00064.$$

Während eines Tages verbinden sich also in dem aus

$$\frac{1}{3} \text{ Mol Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol Ester} + \frac{2}{3} \text{ Mol Wasser.}$$

gebildeten und im Gleichgewichte befindlichen Systeme nur

0,00064 Mole.

Alkohol und Essigsäure, und die gleiche Menge wird während dieser Zeit natürlich zurückgebildet. Aus der Kleinheit dieser Zahl ersieht man, dass man sich keineswegs den gegenseitigen Austausch immer als sehr stürmisch vorzustellen hat; mit steigender Temperatur freilich (obige Zahl bezieht sich auf Zimmertemperatur) wird die Geschwindigkeit des Austausches im gleichen Maasse wie $k - k'$, also äusserst rapide, zunehmen. Je grösser jener Umsatz im Gleichgewichte ist, um so schneller wird das System bei einer Verschiebung des Gleichgewichts in Folge von Koncentrationsänderungen oder dgl. der neuen Gleichgewichtslage zustreben; wir können seinen reziproken Werth daher passend als D ä m p f u n g  d e s  S y s t e m s bezeichnen.

Es sei übrigens ausdrücklich noch darauf hingewiesen, dass wir das Massenwirkungsgesetz als eine s i c h e r  b e g r ü n d e t e  E r f a h r u n g s-

thatsache und demgemäss als unabhängig von jeder molekulartheoretischen Spekulation ansehen müssen; wenn sich letztere auch einst als ungenügend und insbesondere die kinetische Auffassung des physikalischen und chemischen Gleichgewichts als unstatthaft [1]) herausstellen sollte, so blieben davon die in diesem Buche entwickelten Gesetze des stofflichen Umsatzes vollkommen unberührt. Vielmehr würde jede neue Theorie es sich zur Pflicht machen müssen, von der Erfahrungsthatsache der chemischen Massenwirkung in ihrer Weise sich Rechenschaft zu geben. Inwieweit sich das Gesetz der Massenwirkung auch thermodynamisch, also ebenfalls gänzlich unabhängig von jeder Molekularhypothese, begründen lässt, wird im letzten Buche zur Sprache kommen.

---

[1]) Es ist dies übrigens um so unwahrscheinlicher, als ja gerade die chemische Kinetik (S. 521 u. 524) höchst auffallende Bestätigungen der kinetischen Anschauungen erbracht hat.

## Viertes Buch.

# Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

---

### I. Kapitel.

## Thermochemie I. Anwendungen des ersten Wärmesatzes.

**Allgemeines.** In dem vorangehenden Buche haben wir uns mit den stofflichen Umwandlungen in ihrer Abhängigkeit vom gegenseitigen Mengenverhältnisse der reagirenden Komponenten beschäftigt; indem wir die Verschiebung des Gleichgewichts und den Verlauf der Reaktion stets isotherm vollzogen und so Temperaturerhöhungen ausgeschlossen uns dachten, auch von Zufuhr elektrischer Energie und von Einwirkung des Lichtes absahen, konnten wir die chemischen Umsetzungen als rein stoffliche ohne Rücksicht auf die mit ihnen verbundenen Energieänderungen betrachten.

Ausser vom Mengenverhältniss ist nun aber Gleichgewichtszustand wie Reaktionsgeschwindigkeit von einer Anzahl anderer Faktoren abhängig, deren Wirkungen auf das betrachtete System wir uns sämmtlich auf Zuleitung oder Entziehung von Energie zurückgeführt denken können; diese Faktoren sind insbesondere Temperatur, Druck, Elektrisirung und Belichtung. Umgekehrt ist aber eine chemische Umsetzung auch ihrerseits stets von Energieänderungen begleitet, die sich in einer Aenderung einer oder mehrerer dieser Faktoren äussern.

Bei weitem von grösster Wichtigkeit und Allgemeinheit sind die Wirkungen von Druck und Temperatur auf chemischen Umsatz einerseits und die Wärmeentwicklung und Leistung äusserer Arbeit bei chemischen Prozessen andrerseits; die Besprechung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand der Thermochemie, welcher die ersten fünf Kapitel dieses Buches gewidmet seien; in den folgenden werden dann die Grundzüge der Elektrochemie und Photochemie dargelegt werden.

**Wärmetönung.** Wie in der Einleitung auseinandergesetzt (S. 7), können wir bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme,

2. Leistung äusserer Arbeit, 3. Aenderung der inneren Energie. Betrachten wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme $q$ vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit $A$ gleich der Abnahme der innern Energie des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, dass man das Gefäss, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwerthes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Ueberwindung des Atmosphärendruckes; sie ergiebt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und lässt sich durch Multiplikation mit 24,25 auf cal. reduziren (S. 13).

Die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der geleisteten äusseren Arbeit, beide Grössen in cal. (S. 13) ausgedrückt, wollen wir als **„Wärmetönung“** der betreffenden Reaktion bezeichnen; dieselbe kann natürlich positiv oder negativ sein, indem bei einer Reaktion sowohl Wärme entwickelt wie absorbirt, äussere Arbeit sowohl gegen den äusseren Druck wie von dem äusseren Drucke geleistet werden kann; die Wärmetönung giebt also die Aenderung der gesammten Energie des Systems an. Die entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit sind natürlich ceteris paribus beide der Quantität der umgesetzten Substanz proportional; wir werden, wo nichts anderes bemerkt ist, die Wärmetönung immer auf den Umsatz eines g-Aequivalents beziehen.

So beobachtet man z. B., dass bei Auflösung von einem g-Atom Zink (= 65,1 g) in verdünnter Schwefelsäure bei 20° 34 200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äussere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei 0° 22,42, bei der absoluten Temperatur $T$ somit $22{,}42 \frac{T}{273}$ Liter (S. 43) einnimmt, so beträgt die vom Systeme geleistete äussere Arbeit

$$22{,}42 \frac{T}{273} = 0{,}0821\ T \text{ Literatmosphären}$$

oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,25 cal. ist,

$$1{,}99\ T \text{ oder rund } 2\ T \text{ cal.}$$

Bei der Auflösung des Zinkes wurde also eine Arbeit von

$$2\,(273 + 20) = 586 \text{ cal.}$$

gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werthen der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besass, beträgt somit

$$34\,200 + 586 = 34\,786 \text{ cal.}$$

Man ersieht aus diesem Beispiele, dass selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion eine sehr bedeutende ist, die geleistete äussere Arbeit nur die Rolle einer Korrektionsgrösse spielt, und dass sie in den Fällen, wo die reagirenden und entstehenden Stoffe sämmtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Grössenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich ausser Acht gelassen werden kann.

Für die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem Wasser ergab sich 68400 cal. pro g Wasserstoff; da hierbei 1,5 Mole Gas verschwinden, so leistet der Atmosphärendruck gleichzeitig eine Arbeit von $586 \times 1{,}5 = 880$ cal., so dass die Aenderung der Gesammtenergie nur

$$68\,400 - 880 = 67\,520$$

beträgt.

**Thermochemische Bezeichnungsweise.** Wenn eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

vor sich geht, so wird sie mit einer gewissen Wärmetönung verbunden sein, und zwar möge letztere bei der Vereinigung von $n_1$ Molen des Stoffes $A_1$ und $n_2$ Molen des Stoffes $A_2$ u. s. w. $U$ betragen; dann würde sie nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie nothwendig $-\,U$ betragen, wenn $n_1'$ Mole des Stoffes $A_1'$ und $n_2'$ Mole des Stoffes $A_2'$ u. s. w. zusammentreten. Der Werth von $U$ entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Systemen

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \text{ und } n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

Der Energieinhalt eines chemischen Systems ist gleich der Summe der Energieinhalte der einzelnen Komponenten; bezeichnen wir den Energieinhalt eines Mols des Stoffes $A$ durch das Symbol

$$(A),$$

so wird

$$n\,(A)$$

den Energieinhalt von $n$ Molen des Stoffes $A$ darstellen. Den Energieinhalt der beiden oben betrachteten Systeme werden wir somit durch die Symbole

$$n_1(A_1) + n_2(A_2) + \ldots \text{ und } n_1'(A_1') + n_2'(A_2') + \ldots$$

bezeichnen, und die Wärmetönung der zwischen ihnen stattfindenden Reaktion wird

$$U = n_1(A_1) + n_1(A_2) + \ldots - n_1'(A_1') - n_2'(A_2') - \ldots$$

betragen, weil eben $U$ der Differenz der Energieinhalte beider Systeme entspricht. Wenn $U$ positiv, d. h. mit dem Verlaufe der Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts eine Entwicklung von Wärme verbunden ist, so nennt man die Reaktion exothermisch; die entgegengesetzte Reaktion muss dann unter Absorption von Wärme vor sich gehen und man nennt sie endothermisch. So bedeutet z. B. das Symbol

$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71\,080,$$

dass einer Vereinigung von 32 g Schwefel und 32 g Sauerstoff eine Wärmeentwicklung von 71 080 cal. entspricht. Die Bildung des Schwefeldioxyds aus den Elementen ist also eine exothermische Reaktion.

Häufig misst man die Wärmetönungen von in verdünnter wässeriger Lösung reagirenden Substanzen; den Energieinhalt einer in viel Wasser aufgelösten Substanz $A$ bezeichnet man durch das Symbol

$$(A \text{ aq.})$$

(aq. = aqua); es entspricht demgemäss

$$U = (A) - (A \text{ aq.})$$

der Wärmemenge, welche bei Auflösen eines Mols von $A$ in viel Wasser entwickelt wird, der sogenannten molekularen Lösungswärme. Der Inhalt der thermochemischen Gleichung

$$(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$$

ist dementsprechend der, dass bei der Neutralisation eines Aequivalentes Salzsäure durch ein Aequivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte Neutralisationswärme.

Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen abzukürzen, wo aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne Weiteres zu ersehen ist. Man bezeichnet in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch, dass man die Formeln der reagirenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschliesst. So schreibt man z. B. für

$$(S) + (O_2) - (SO_2) = 71\,080$$

kürzer

$$(S, O_2) = 71\,080;$$

für

$$(\text{HCl aq.}) + (\text{NaOH aq.}) - (\text{NaCl aq.}) = 13\,700$$

kürzer

$$(\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.}) = 13\,700$$

und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B.

$$- (\text{HCl aq., NaOH aq.})$$

die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wässerigen Lösung von Chlornatrium in eine wässerige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbirt werden würde (13 700 cal.).

Gleichbedeutend mit der Schreibweise

$$(A) + (B) - (AB) = U$$

ist natürlich

$$(A) + (B) = (AB) + U;$$

da die thermochemischen Gleichungen einfach Summen von Energiegrössen darstellen, so dürfen wir mit ihnen die gewöhnlichen algebraischen Transformationen vornehmen; subtrahiren wir z. B. von der obenstehenden Gleichung die folgende

$$(A) + (C) = (AC) + U',$$

so resultirt als unmittelbare Folge der beiden vorstehenden Formeln

$$(B) + (AC) = (AB) + (C) + U - U';$$

dieser letzteren Gleichung entnehmen wir das Resultat, dass der Substitution von $B$ anstatt von $C$ in der Verbindung $AC$ eine Wärmetönung von $U - U'$ entspricht.

Die Werthe von $(A)$ selber, d. h. die absoluten Energieinhalte des Mols eines Stoffes kennen wir nicht, wenn auch die kinetische Gastheorie zuweilen zu einer (hypothetischen) Vorstellung ihrer Grösse führt; so würde nach den Anschauungen dieser Theorie der Energieinhalt des einatomigen Quecksilberdampfes, der ausschliesslich in der fortschreitenden Energie seiner Atome besteht, bei der Temperatur $T$ (S. 203)

$$\frac{M}{2} u^2 = 183\,900^2 \frac{T}{273}$$

absolute Einheiten betragen. Allein die Kenntniss der gesammten Energieinhalte der Stoffe ist für praktische Zwecke gänzlich belanglos, weil wir es immer nur mit Energiedifferenzen verschiedener Systeme zu thun haben, zu deren Kenntniss uns die thermochemische Messung führt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man der Bequemlichkeit willen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B.

$$(H_2, O) = 67\,520$$

nicht die uns gänzlich unbekannte Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoffs mit Wasserstoff. Streng genommen wäre es richtiger

$$(2\,H_2, O_2) = 2 \times 67\,520$$

zu schreiben, allein ein Irrthum ist in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen.

**Gesetz der konstanten Wärmesummen.** Lassen wir ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schliesslich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muss die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endzustande, so muss hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muss die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird. Es ist sehr bemerkenswerth, dass dieser Satz, welcher natürlich nicht nur für chemische Systeme, sondern allgemeine Gültigkeit besitzt, von Hess[1]) bereits 1840, also früher als das Gesetz von der Erhaltung der Energie aus verschwommenen Vorahnungen über die Schwelle des Bewusstseins der naturwissenschaftlichen Welt getreten war, mit grösster Klarheit als das Gesetz der konstanten Wärmesummen ausgesprochen und experimentell sicher begründet wurde.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel; wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak ($NH_3$), 1 Mol Chlorwasserstoff ($HCl$) und einer grossen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich von einander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden lässt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man andrerseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbiren lässt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betrugen:

| Erster Weg | Zweiter Weg |
|---|---|
| $(NH_3, HCl) = + 42100$ cal. | $(NH_3, aq.) = + 8400$ cal. |
| $(NH_4Cl, aq.) = - 3900$ „ | $(HCl, aq.) = + 17300$ „ |
| | $(NH_3\ aq., HCl\ aq.) = + 12300$ „ |
| $(NH_3, HCl, aq.) = + 38200$ cal. | $(NH_3, HCl, aq.) = + 38000$ cal. |

In der That ergiebt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, dass die Reaktion sich leicht hervorrufen lässt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmestrahlung allzu

[1]) Ostwald's Klassiker Nr. 9.

grosse Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhülfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Holzkohle und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Ueberführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen lässt. Verwandeln wir aber Holzkohle und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewerth der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in der kalorimetrischen Bombe (s. w. u.) die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs verbrannt wurden, ergab sich für

| | | Diff. |
|---|---|---|
| amorphe Kohle . . . . . | 97650 | |
| | | 2840 |
| Graphit . . . . . . . . . | 94810 | |
| | | 500 |
| Diamant . . . . . . . . | 94310 | |

es würden somit beim Uebergang von 12 g Holzkohle in Graphit 2840, beim Uebergang von 12 g Graphit in Diamant 500 cal. entwickelt werden. Auf dem gleichen Wege lässt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerthe ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme ($CO_2$, $H_2O$ etc.) übergeführt wird (s. w. u.). Die Energiedifferenz von ($H_2$, $J_2$) und 2(HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äusserst langsam und träge mit einander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisiren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper $H_2O$, KOH und Cl von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäss einzeln gut messbar ist. In der That hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

**Einfluss der Temperatur auf die Wärmetönung.** Wenn wir die gleiche Reaktion einmal bei der Temperatur $t_1$, sodann bei $t_2$ sich abspielen lassen, so wird in beiden Fällen die Wärmetönung eine verschiedene sein und zwar möge sie $U_1$ und $U_2$ betragen. Nun können

wir folgenden Kreisprozess uns ausgeführt denken. Bei der Temperatur $t_1$ lassen wir die Reaktion vor sich gehen, wobei die Wärmemenge $U_1$ entwickelt wird; hierauf erhöhen wir die Temperatur des Systems auf $t_2$, wobei es der Zufuhr von $(t_2 - t_1)\,c'$ cal. bedarf, wenn $c'$ die Wärmekapazität der bei der Reaktion entstandenen Stoffe bedeutet; wenn wir nun die Reaktion bei $t_2$ im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen lassen und hierauf wieder auf $t_1$ abkühlen, so wird einerseits die Wärmemenge $U_2$ gebunden, andrerseits diejenige $(t_2 - t_1)\,c$ abgegeben, worin $c$ die Wärmekapazität der reagirenden Stoffe bedeutet, und das System ist wieder zum Anfangszustande zurückgekehrt. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie liefert hier die Beziehung, dass vom Systeme ebenso viel Wärme aufgenommen wie abgegeben ist, dass also

$$U_2 + (t_2 - t_1)\,c' = U_1 + (t_2 - t_1)\,c$$

oder

$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c'$$

sein muss; der Ueberschuss der Wärmekapazität der reagirenden über die der gebildeten Stoffe liefert also die Zunahme der Wärmetönung pro Grad Temperaturerhöhung. Da nun die spezifischen Wärmen der in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe der direkten Messung einzeln zugänglich sind, so lässt sich der Temperaturkoefficient der Wärmetönung auf diesem indirekten Wege sehr viel genauer bestimmen, als es durch unmittelbare Messung der Wärmetönung bei zwei verschiedenen Temperaturen möglich wäre. Die obige Gleichung ergiebt sich übrigens auch direkt durch Anwendung des S. 9 abgeleiteten allgemeinen Satzes.

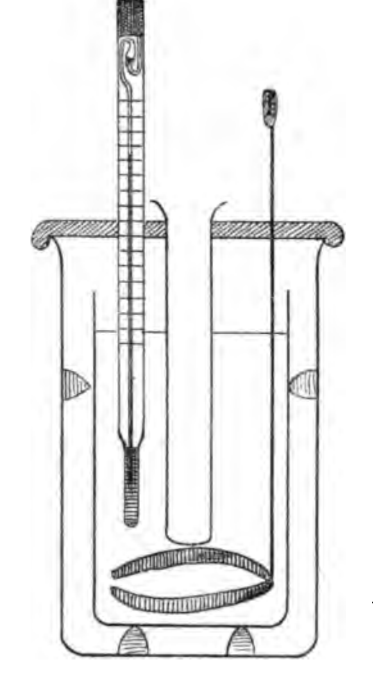
Wir sind S. 176 zu dem Satze gelangt, dass die spezifische Wärme starrer Verbindungen eine additive Eigenschaft ist, dass mit anderen Worten bei der Vereinigung fester Stoffe zu einer festen Verbindung die Wärmekapazität ungeändert bleibt; nach dem Obigen kann dies Gesetz dahin erweitert werden, dass die Verbindungswärme fester Stoffe von der Temperatur unabhängig ist. Die Ausführung der Rechnung an speziellen Fällen lehrt, dass der Temperaturkoefficient der Verbindungswärme von Stoffen wie Jod und Silber jedenfalls kleiner als 0,0001 sein muss. — In jedem Falle ist natürlich thermochemischen Angaben Auskunft über die Temperatur beizufügen, bei welcher die Messungen angestellt sind.

**Thermochemische Methoden.** Die thermochemischen Methoden sind diejenigen der Kalorimetrie überhaupt, deren Grundzüge man in jedem Lehrbuche der Physik entwickelt findet. Weitaus am häufigsten bedient man sich des Wasserkalorimeters, doch kommt in neuerer Zeit auch zuweilen das Bunsen'sche Eiskalorimeter zur Verwendung, besonders wenn es sich um Messungen sehr kleiner Wärmemengen handelt. Die mit letzterem Apparate gewonnenen Zahlen gelten natürlich für

0° und sind daher nicht unmittelbar vergleichbar mit denen, die mittels des Wasserkalorimeters erhalten wurden und sich gewöhnlich auf eine in der Nähe von 18° gelegene Temperatur beziehen. Bei der Umrechnung der verschiedenen Beobachtungen sind die S. 12 wegen der Energieeinheit gemachten Bemerkungen zu beachten; wir werden natürlich auch hier, wie in allen Fällen, die auf Wasser von 18° bezogene Kalorie zu Grunde legen.

Da auch bei schnell verlaufenden chemischen Reaktionen es einer gewissen Zeit bedarf, ehe sich die Reaktionswärme gleichmässig dem Kalorimeter mitgetheilt hat, so muss wegen der während des Versuchs durch Strahlung abgegebenen oder aufgenommenen Wärme korrigirt werden; man ermittelt diese Korrektion bekanntlich in der Weise, dass man den Gang des Thermometers einige Zeit vor Beginn und nach Beendigung des eigentlichen Versuchs beobachtet [1]). Diese Korrektion bedingt die gefährlichste Fehlerquelle bei thermochemischen Messungen, und es muss daher die Versuchsanordnung so getroffen werden, dass jene Korrektion einen möglichst kleinen Betrag annimmt. Dies wird durch Innehaltung folgender Bedingungen erfüllt:

Fig. 31.



1. Die Reaktion, deren Wärmetönung zu bestimmen ist, muss sich möglichst schnell abspielen.

2. Die Wärmekapazität des Kalorimeters muss möglichst gross und so die von der Reaktionswärme erzeugte Temperaturänderung des Kalorimeters möglichst klein gemacht werden.

Die zweite Bedingung verlangt also die Anwendung empfindlicher Thermometer, um die Temperaturänderung noch sicher (z. B. auf ein Tausendstel ihres Betrages) messen zu können. Ausgezeichnet eignet sich das S. 253 beschriebene Thermometer nach Beckmann, das noch Tausendstel-Grade zu schätzen und daher mit einer Temperaturerhöhung von einem Grade und darunter genaue Messungen anzustellen gestattet. Nebenstehende Abbildung (Fig. 31) zeigt ein mit einfachen Mitteln leicht herzustellendes Modell eines Kalorimeters, dessen ich mich gelegentlich [2]) auf Vorschlag Ostwald's bediente. Innerhalb eines weiten Becherglases ruht auf Korkschneiden, die mit Siegellack festgekittet

[1]) Näheres darüber siehe die Handbücher der Physik oder z. B. Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. S. 572 (1891).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 2. 23 (1888).

sind, ein zweites, engeres, oben abgesprengtes Becherglas. Durch einen Holzdeckel, der auf dem äusseren Becherglase aufliegt, gehen ein Beckmann'sches Thermometer, ein dünnwandiges Reagirglas, in welchem die Reaktion vor sich geht, und ein aus Messing oder besser aus Platin gefertigter Rührer, an dessen oberem Ende ein aus schlechtleitendem Materiale (Hartgummi, Holz) gefertigter kleiner Griff sich befindet. Will man Verdünnungs- oder Lösungswärme messen, so kommt die Substanz in den Reagircylinder, dessen Boden nach erfolgtem Temperaturausgleich mittels eines Glasstabes durchstossen wird. Ein Vortheil des Apparates ist seine Durchsichtigkeit; wenn das innere Becherglas etwa ein Liter fasst, so beträgt ferner der Wasserwerth von Glas, Rührer, Thermometer u. s. w. nur wenige Prozent der gesammten Wärmekapazität. Mit geringfügigen Abänderungen ist das beschriebene Universalkalorimeter auch zur Messung von spezifischen Wärmen, Schmelzwärmen u. s. w. brauchbar. — Operirt man mit Salzlösungen, so ist die S. 105 bezüglich ihrer Wärmekapazität mitgetheilte Regel von Wichtigkeit.

Auf die Bestimmung von Verbrennungswärmen werden wir noch weiter unten zu sprechen kommen; eine Methode, um die Reaktionswärmen aus der Aenderung chemischer Gleichgewichtszustände theoretisch berechnen zu können, werden wir im zweiten und dritten Kapitel dieses Buches kennen lernen.

Historisch sei noch bemerkt, dass neben Hess, Andrews, Graham, Marignac, Favre und Silbermann u. A. die thermochemische Untersuchung der verschiedensten Reaktionen besonders von J. Thomsen (seit 1853) in Kopenhagen und Berthelot (seit 1865) in Paris in Angriff genommen und systematisch durchgeführt wurde [1]).

**Gase und Lösungen.** Da die innere Energie von Gasen, wie wir bereits S. 45 sahen, mit ihrem Volumen sich nicht ändert, so ist die Reaktionswärme unabhängig von der Dichte der reagirenden Gase; ebenso sind Vermischungen von Gasen ohne Einfluss. Natürlich gelten diese Sätze nur, wenn keine äussere Arbeit, etwa durch Zurückdrängung des Atmosphärendruckes, geleistet wird; geschieht dies, so verkleinert sich die Reaktionswärme um einen der gegen den Atmosphärendruck geleisteten Arbeit äquivalenten Betrag (S. 542). Bei stark komprimirten Gasen, die sich bei blosser Dilatation (ohne Leistung äusserer Arbeit) abkühlen, würde obiger Satz selbstverständlich nicht mehr genau zutreffen.

---

[1]) Thomsen hat seine Messungen in dem Werke „Thermochemische Untersuchungen", Leipzig 1882—1886, Berthelot die seinigen im „Essai de mécanique chimique", Paris 1879, zusammengestellt. Vgl. auch Naumann, „Thermochemie", Braunschweig 1882, und H. Jahn, „Thermochemie", Wien 1892. Zusammenstellungen der thermochemischen Daten verschiedener Beobachter findet man im Chemikerkalender u. s. w.; die im Folgenden mitgetheilten Zahlenangaben sind grossentheils der kritischen und sehr vollständigen Zusammenstellung Ostwald's, Allg. Chem. 2. Aufl. Band II, Leipzig 1893, entnommen. — Eine neuere Zusammenstellung verdankt man Berthelot („Thermochimie", Paris 1897).

Vollständig analog liegen die Verhältnisse bei verdünnten Lösungen; da auch die Energie gelöster Stoffe unabhängig von der Koncentration (S. 147) ist, so hat letztere keinen Einfluss auf die Reaktionswärme eines gelösten Stoffes; die Energie von ($A$ aq.) ist unabhängig von der Verdünnung der Lösung, worin die Berechtigung zur Einführung dieses Symbols (S. 544) liegt. Bestimmt man z. B. die Lösungswärme eines Stoffes in viel Wasser, so ist dieselbe unabhängig von der angewandten Wassermenge; bestimmt man die Verbindungswärme eines Metalls mit Säure, so ist dieselbe unabhängig von der Koncentration der Säure, wenn letztere in viel Wasser gelöst ist u. s. w. Dies ist in der Regel nicht mehr der Fall bei koncentrirten Lösungen, wenn sie nämlich bei der Verdünnung merkliche Wärmeerscheinungen liefern; so ist z. B. die Auflösungswärme des Zinks in koncentrirter Schwefelsäure eine andere, als in verdünnter.

Von der Verdünnungswärme war schon S. 113 die Rede; hier sei nur noch daran erinnert, dass z. B. die Gleichung

$$(H_2SO_4 + 3\,H_2O) + 2\,(H_2O) - (H_2SO_4 + 5\,H_2O) = 1970,$$

besagt, dass beim Hinzufügen von weiteren zwei $H_2O$ zu einer Lösung von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 3\,H_2O$ 1970 cal. entwickelt werden, und ferner dass die Verdünnungswärme sowohl positiv, wie bei der Schwefelsäure, als auch negativ, wie beim Salpeter, sein kann.

**Aggregatzustandsänderungen.** Wenn eine Substanz eine Aenderung des Aggregatzustandes erfährt, sei es, dass dieselbe in Verdampfung, Gefrieren, Sublimiren, oder sei es schliesslich, dass sie in einem Uebergange aus einer Modifikation in eine andere besteht, so ändert sich stets ihr Energieinhalt und um den gleichen Betrag natürlich auch die Reaktionswärme. Insbesondere ist bei Reaktionen, bei denen Niederschläge ausfallen, auf die Modifikation letzterer zu achten; fällt man z. B. aus Quecksilberchloridlösung mittels Jodkaliums Quecksilberjodid, so scheidet sich zunächst die gelbe Modifikation ab, die sich aber alsbald in die stabilere rothe umwandelt, was eine nachträgliche Wärmetönung bedingt. Die wohl gelegentlich geäusserte Vermuthung, dass allotrope Aenderungen, die exothermisch verlaufen, mit einer Zunahme der Dichte verbunden sind, hat sich bei einer eingehenderen Untersuchung[1]) nicht bestätigt.

Es beträgt z. B. die Energiedifferenz zwischen Wasser von 100° und Wasserdampf von der gleichen Temperatur

$$(H_2O \text{ flüssig}) - (H_2O \text{ gasf.}) = 536{,}4 \times 18 - 2 \times 373 = 8910,$$

weil die Verdampfungswärme von 1 g Wasser zu 536,4 (S. 62) gefunden wurde und die äussere geleistete Arbeit $2\,T = 746$ ausmacht. Die Energiedifferenz zwischen Eis und flüssigem Wasser beträgt

$$(H_2O \text{ fest}) - (H_2O \text{ flüssig}) = 79 \times 18 = 1422,$$

weil beim Gefrieren von 1 g Wasser 79 cal. frei werden. Die äussere

[1]) Petersen, Zeitschr. physik. Chem. **8.** 601 (1891).

Arbeit hat wegen der geringen Volumänderung hier nur einen minimalen Betrag. Die Energiedifferenz zwischen 1 g-Atom der rhombischen und der monosymmetrischen Modifikation des Schwefels beträgt z. B.

$$(S_r) - (S_m) = 32 \times 2{,}52 = 80{,}6.$$

Es ist daher thermochemischen Angaben in allen Fällen, wo ein Zweifel obwalten kann, Auskunft darüber beizufügen, in welchem Aggregatzustande, bezw. in welcher Modifikation die reagirenden und gebildeten Substanzen sich befanden.

**Lösungswärmen.** Unter Lösungswärme versteht man, wie schon S. 544 erwähnt, die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Mols der Substanz in einer grossen Menge des Lösungsmittels entwickelt wird. Kennt man die Verdünnungswärme der Substanz, so vermag man natürlich auch die Wärmemenge zu berechnen, wenn man sie zu beliebig grosser Koncentration auflöst. Die Wärmemenge, die man beobachten würde, wenn man die Substanz gerade zur Sättigung auflöst, ist von der soeben definirten Lösungswärme immer mehr oder minder verschieden und hat sogar bisweilen ein entgegengesetztes Vorzeichen, wie jene.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Wärmemengen bei Auflösung einiger Substanzen in viel Wasser bei 18—20° verzeichnet[1]):

Gasförmige Stoffe.

| Substanz | Formel | Lösungswärme |
|---|---|---|
| Chlor | $Cl_2$ | + 4 870 |
| Kohlendioxyd | $CO_2$ | + 5 880 |
| Ammoniak | $NH_3$ | + 8 430 |
| Fluorwasserstoff | HF | + 11 800 |
| Chlorwasserstoff | HCl | + 17 310 |
| Bromwasserstoff | HBr | + 19 940 |
| Jodwasserstoff | HJ | + 19 210 |

Flüssige Stoffe.

| Substanz | Formel | Lösungswärme |
|---|---|---|
| Methylalkohol | $CH_4O$ | + 2 000 |
| Aethylalkohol | $C_2H_6O$ | + 2 540 |
| Propylalkohol | $C_3H_8O$ | + 3 050 |
| Aethyläther | $C_4H_{10}O$ | + 5 940 |
| Essigsäure | $C_2H_4O_2$ | + 420 |
| Schwefelsäure | $SO_4H_2$ | + 17 850 |

[1]) Nach Horstmann, Theoret. Chemie S. 502, Braunschweig 1885.

Feste Stoffe.

| Substanz | Formel | Lösungswärme |
|---|---|---|
| Kaliumhydroxyd . . . . . . . . . | $KOH$ | + 12 500 |
| Kaliumhydroxyd (kryst. Hydrat) . . . | $KOH + 2H_2O$ | — 30 |
| Lithiumchlorid . . . . . . . . . . | $LiCl$ | + 8 440 |
| Natriumchlorid . . . . . . . . . . | $NaCl$ | — 1 180 |
| Kaliumchlorid . . . . . . . . . . | $KaCl$ | — 4 440 |
| Natriumbromid . . . . . . . . . . | $NaBr$ | — 190 |
| Natriumbromid (Hydrat) . . . . . . | $NaBr + 2H_2O$ | — 4 710 |
| Kaliumsulfat . . . . . . . . . . . | $K_2SO_4$ | — 6 380 |
| Quecksilberchlorid . . . . . . . . | $HgCl_2$ | — 3 300 |
| Natriumacetat . . . . . . . . . . | $NaC_2H_3O_2$ | + 4 200 |
| Natriumbenzoat . . . . . . . . . . | $NaC_7H_5O_2$ | + 800 |
| Benzoesäure . . . . . . . . . . . | $C_6H_5CO_2H$ | — 6 700 |
| Chlorsilber . . . . . . . . . . . . | $AgCl$ | — 15 800 |
| Bromsilber . . . . . . . . . . . . | $AgBr$ | — 20 200 |
| Jodsilber . . . . . . . . . . . . | $AgJ$ | — 26 600 |
| Rohrzucker . . . . . . . . . . . | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | — 800 |

Die Lösungswärme der Gase enthält noch die äussere Arbeit; um die Wärmetönung der Auflösung zu erhalten, ist daher von den oben mitgetheilten Zahlen noch + 580 zu subtrahiren. Die bisher untersuchten Gase lösen sich sämmtlich unter Wärmeentwicklung; auch für die Flüssigkeiten trifft dies wenigstens in der Regel zu, während die festen Stoffe bisweilen unter Wärmeentwicklung, häufiger jedoch unter Wärmeabsorption sich lösen. Die Erklärung hiervon ist sehr einfach: geht man von der sehr wahrscheinlichen Annahme aus, dass ein gasförmiger Stoff stets eine positive Lösungswärme besitzt, so wird er im flüssigen Zustande unter Wärmebindung oder unter Wärmeentwicklung sich lösen, je nachdem seine Verdampfungswärme die Lösungswärme übersteigt oder nicht, und ebenso wird für das Zeichen der Lösungswärme im festen Zustande die Differenz von Sublimationswärme und Lösungswärme im gasförmigen Zustande maassgebend sein. Das eben mitgetheilte Verhalten der Lösungswärme für die verschiedenen Aggregatzustände ist also dahin zu deuten, dass die Lösungswärme im gasförmigen Zustande in der Regel grösser ist, als die Verdampfungswärme, aber häufig kleiner, als die um die Schmelzwärme vergrösserte Verdampfungswärme, d. h. die Sublimationswärme.

Im allgemeinen, besonders beim Vergleiche schwer löslicher und chemisch analoger Stoffe, findet man die Präcipitationswärme (= negativer Werth der Lösungs-

wärme) um so grösser, je schwerer löslich die Substanz ist[1]).

Wir werden weiter unten einen Weg kennen lernen, um auch die Lösungswärme sehr schwer löslicher Salze sicher zu bestimmen. Die Differenz der Lösungswärme einer Substanz in zwei Lösungsmitteln würde natürlich die Wärmeerscheinungen bei der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (S. 454) berechnen lassen.

**Bildungswärme.** Unter der Bildungswärme einer chemischen Verbindung versteht man die Energiemenge, die bei Bildung der Verbindung aus den sie zusammensetzenden Elementen nach aussen abgegeben wird. Dieselbe ist das thermochemische Charakteristikum der betreffenden Verbindung; kennt man die Bildungswärme aller der Stoffe, die sich an einer beliebigen chemischen Reaktion betheiligen, so kennt man auch die Wärmetönung dieser Reaktion. Wir können uns nämlich die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Substanzen zunächst in die Elemente zerlegt und hierauf die Elemente zu den Substanzen vereinigt denken, die sich auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung befinden; dann wird im ersten Stadium der Reaktion eine Wärmemenge absorbirt, die der Summe der Bildungswärmen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Substanzen und im zweiten Stadium eine Wärmemenge entwickelt, die der Summe der Bildungswärmen der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen entspricht. Ob der chemische Process thatsächlich so verläuft, kommt natürlich gar nicht in Betracht, weil die Aenderung der Gesammtenergie jedes Systems unabhängig von dem Wege ist, auf dem es die Aenderung zurücklegt. Wir erhalten so den Satz:

Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärmen der entstandenen, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der verschwundenen Moleküle.

Im folgenden seien einige Bildungswärmen mitgetheilt, die bei späteren Rechnungen Verwendung finden werden; die Zahlen beziehen sich, wie immer, auf konstantes Volum, d. h. sie sind wegen etwaiger Leistung äusserer Arbeit korrigirt. Die Bemerkungen der letzten Kolumne beziehen sich auf den Zustand der reagirenden Substanzen.

[1]) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **13.** 241 (1876).

| Reaktion | Wärmetönung | Bemerkung |
|---|---|---|
| $2H + O = H_2O$ | + 67 520 | Flüssiges Wasser |
| $C + 2O = CO_2$ | + 94 300 | Diamant |
| $C + O = CO$ | + 26 600 | Diamant |
| $S + 2O = SO_2$ | + 71 080 | Rhombischer Schwefel |
| $H + F = HF$ | + 38 600 | Gasfr. Fluor |
| $H + Cl = HCl$ | + 22 000 | Gasfr. Chlor |
| $H + Br = HBr$ | + 8 400 | Fl. Brom |
| $H + J = HJ$ | — 6 100 | Festes Jod |
| $N + 3H = NH_3$ | + 12 000 | — |
| $N + O = NO$ | — 21 600 | — |
| $N + 2O = NO_2$ | — 7 700 | Dissociirtes Stickstoffdioxyd |
| $2N + 4O = N_2O_4$ | — 2 600 | Bimolekulares Stickstoffdioxyd |
| $K + F = KF$ | + 109 500 | — |
| $K + Cl = KCl$ | + 105 600 | — |
| $K + Br = KBr$ | + 95 300 | — |
| $K + J = KJ$ | + 80 100 | — |

Aus der Wärmetönung einer Reaktion und der Wärmekapazität $C$ der entstandenen Produkte kann man natürlich die Temperaturerhöhung berechnen, die in Folge der Reaktionswärme eintritt (Flammentemperaturen); es ist nämlich

$$\int_{t_0}^{t} C\,dt = q,$$

wenn $t_0$ die Anfangs-, $t$ die Endtemperatur bedeuten. $C$ muss natürlich als Temperaturfunktion gegeben sein. Vgl. hierüber z. B. Nernst und Schönflies, Mathemat. Behandl. der Naturwissensch. II. Aufl. S. 136. München 1898.

**Verbrennungswärme organischer Verbindungen.** Während wir dank den Bemühungen der oben angeführten Forscher die Wärmetönung fast aller wichtigeren Reaktionen der anorganischen Chemie entweder den Tabellen direkt zu entnehmen oder indirekt sicher zu berechnen im Stande sind, befinden wir uns nicht in der gleichen günstigen Lage gegenüber vielen Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen; der Grund hiervon ist einfach der, dass die Zahl der schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten verlaufenden Reaktionen, die ja allein zur thermochemischen Untersuchung sich eignen, hier viel geringer ist, wie dort. Nur eine Reaktion giebt es, die in allen Fällen schnell und glatt verläuft, nämlich die Verbrennung der Verbindung in überschüssigem Sauerstoff, wobei sämmtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure und sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird; daher bediente sich denn auch die organische Thermochemie vorwiegend der gleichen Reaktion, welche die analytische Chemie bekanntlich seit langem bei der Elementaranalyse anwendet, eben der Verbrennung.

Was die experimentelle Seite anbelangt, so besteht die gegen-

wärtig fast ausschliesslich angewandte Methode darin, dass man die Substanz innerhalb einer stählernen, gut emaillirten Kapsel, die mit Sauerstoff von etwa zwanzig Atmosphären beschickt wird, mittels eines durch einen galvanischen Strom glühend gemachten Eisendrahts entzündet (Berthelot's kalorimetrische Bombe); der Apparat befindet sich innerhalb eines Wasserkalorimeters, das die entwickelte Wärmemenge aufnimmt.

Man erhält so natürlich die Verbrennungswärme bei konstantem Volumen, oder die Verbrennungswärme schlechthin, die der Aenderung der Gesammtenergie entspricht; die Verbrennungswärme bei konstantem Drucke enthält noch den sozusagen zufälligen Betrag der äusseren Arbeit und wird erhalten, indem man von jener so viel mal $2T$ abzieht, wie Moleküle mehr gebildet werden, als verschwinden.

Aus der Verbrennungswärme kann man die Bildungswärme sofort berechnen, indem man jene von der Summe der Bildungswärmen des entstandenen flüssigen Wassers (67500 pro Molekül) und der entstandenen Kohlensäure (94300 pro Molekül) und eventuell der gebildeten schwefligen Säure (71100 pro Molekül) subtrahirt, und zwar erhält man bei Benützung dieser Zahlen die Bildungswärme aus Diamant, gasförmigem Sauerstoff und Wasserstoff und eventuell rhombischem Schwefel bei der Versuchstemperatur.

Da für die wichtigsten organischen Verbindungen die Verbrennungswärmen bestimmt und somit auch die Bildungswärmen bekannt sind, so kann man nach S. 554 die Wärmetönungen aller Reaktionen zwischen diesen Verbindungen berechnen. Es ist sogar nicht einmal nothwendig, die Bildungswärmen zu berechnen, sondern man erhält offenbar die Wärmetönung jeder Reaktion aus der Summe der Verbrennungswärmen der verschwundenen, vermindert um die Summe der Verbrennungswärmen der gebildeten Stoffe. Allein das Resultat derartiger Rechnungen wird häufig sehr ungenau, indem die Reaktionswärme aus der Differenz nur wenig verschiedener Grössen resultirt, in denen die Beobachtungsfehler naturgemäss einen sehr hohen prozentischen Betrag erreichen. So beträgt z. B. die Verbrennungswärme der Fumarsäure 320300, diejenige der geometrisch isomeren Maleïnsäure 326900; somit würden hiernach beim Uebergang der Maleïnsäure in die stabilere Fumarsäure 6600 cal. entwickelt werden. Allein letztere Zahl ist äusserst unsicher, denn selbst wenn die Beobachtungsfehler bei Bestimmung der Verbrennungswärmen nur 0,5 Prozent betragen sollten, so würde ihre Differenz bis auf fast 50 Prozent unsicher werden. Daher sind wir auch noch nicht in der Lage, die hochinteressante Frage zu erörtern, welche Wärmemengen bei der Umwandlung geometrisch isomerer Substanzen, d. h. beim „Umklappen" des doppeltgebundenen Kohlenstoffatoms (S. 287), frei werden und wie sie sich mit der Natur der vier Radikale ändern, welche die freien Valenzen des doppeltgebundenen Kohlenstoffatoms sättigen.

Es ist daher eine wichtige Aufgabe der Forschung, in weiterem

Umfange, als bisher, auch andere Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen zu untersuchen, um einen Einblick auch in die zarteren Nuancen des thermochemischen Bildes der organischen Chemie zu gewinnen.

Ueber die Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution war bereits S. 307 die Rede. Es folge hier noch die Aufzählung von Verbrennungswärmen einiger wichtiger Substanzen, und zwar, zur Vermeidung von Nullen, ausgedrückt, wie S. 309, in grossen Kalorien (= 1000 cal.):

| | |
|---|---|
| Aethylalkohol | 340 |
| Mannit | 727 |
| Zellulose | 680 |
| Rohrzucker | 1355 |
| Essigsäure | 210 |
| Benzoesäure | 772 |
| Aethylacetat | 554 |
| Harnstoff | 152. |

Der Bildung des Aethylacetats aus Säure und Alkohol (S. 417) würde nach diesen Zahlen eine Wärmetönung von

$$340 + 210 - 554 = -4,$$

also ein ziemlich geringfügiger Betrag entsprechen.

**Thermochemie der Elektrolyte.** Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation hat auch über die Bedeutung der Wärmetönungen von in Salzlösungen sich abspielenden Reaktionen neues Licht geworfen und einige vorher empirisch gefundene Regeln in einfacher Weise als nothwendige Folgerungen der Theorie erklärt.

Wenn man zwei Lösungen vollständig dissociirter Elektrolyte mischt, so findet, vorausgesetzt, dass die Ionen beider Elektrolyte nicht zu einem elektrisch neutralen Moleküle oder einem neuen Ionenkomplexe zusammentreten, offenbar keine Wärmeentwicklung statt; dieser Fall liegt z. B. beim Vermischen der meisten Salzlösungen vor. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluss; das sogenannte Gesetz der Thermoneutralität von Salzlösungen ist nämlich nichts anderes als Ausdruck der Erfahrung, dass Salzlösungen beim Vermischen (wenn nicht Bildung von Niederschlägen statt hat) keine Wärmeerscheinungen liefern.

Es seien $AB$ und $A'B'$ zwei Salze, die dem Gesetze der Thermoneutralität Folge leisten; dann liefert also die Vermischung

$$(AB \text{ aq.}) + (A'B' \text{ aq.}) = (AB, A'B' \text{ aq.})$$

keine merkliche Wärmetönung; dasselbe gilt nun aber auch für die Vermischung

$$(AB' \text{ aq.}) + (A'B \text{ aq.}) = (AB', A'B \text{ aq.});$$

die in beiden Fällen entstandenen und durch die auf der rechten Seite

der Gleichung befindlichen Symbole bezeichneten Lösungen sind nun aber identisch; somit wird

$$(AB \text{ aq.}) - (AB' \text{ aq.}) = (A'B \text{ aq.}) - (A'B' \text{ aq.})$$

oder in Worten: die Differenz der Bildungswärmen zweier Salzlösungen mit einem gemeinsamen Ion ist eine für die beiden anderen Radikale charakteristische Konstante und unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions.

So ist z. B.

$$\begin{array}{ll} \mathrm{H + Cl + aq. = (HCl\ aq.)} & +\ 39320 \\ \mathrm{H + J\ + aq. = (HJ\ aq.)} & +\ 13170 \\ \hline \mathrm{Cl + (HJ\ aq.) = J + (HCl\ aq.)} & +\ 26150; \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \mathrm{K + Cl + aq. = (KCl\ aq.)} & +\ 101170 \\ \mathrm{K + J\ + aq. = (KJ\ aq.)} & +\ \ 75020 \\ \hline \mathrm{Cl + (KJ\ aq.) = J + (KCl\ aq.)} & +\ \ 26150; \end{array}$$

es ergiebt sich also in der That

$$(\mathrm{HJ\ aq.}) - (\mathrm{HCl\ aq.}) = (\mathrm{KJ\ aq.}) - (\mathrm{KCl\ aq.});$$

wenn man bei einem in verdünnter wässeriger Lösung befindlichen Jodid das Jod durch Chlor ersetzt, so beobachtet man also stets die gleiche Wärmeentwicklung (26150 cal.). Es handelt sich eben in diesen Fällen stets um die gleiche Reaktion, nämlich den Ersatz des Jodions durch das Chlorion; substituiren wir dagegen im gelösten Kaliumjodat ($KJO_3$) das Jod durch Chlor, so würde man eine ganz andere Wärmetönung, nämlich eine Absorption von 31700 anstatt einer Entwicklung von 26150 cal. beobachten, weil hier Jod und Chlor keine Ionen sind und somit eine ganz andere Reaktion sich abspielt.

Anders liegt die Sache in dem Falle, wo die Vermischung einen Zusammentritt der Ionen zu einem elektrisch neutralen Moleküle zur Folge hat, das in Lösung verbleiben oder auch ausfallen kann. Das wichtigste derartige Beispiel für den ersteren Fall haben wir bereits S. 474 im Neutralisationsvorgange kennen gelernt; mischt man eine starke Säure und eine starke Basis, so treten die Wasserstoff- und Hydroxylionen fast vollständig zum Moleküle des Wassers zusammen. Das negative Ion der Säure und das positive Ion der Base bleiben in Freiheit, wenn, wie z. B. stets bei einwerthigen Basen und Säuren, das aus ihnen kombinirte Salz weitgehend dissociirt ist. Wir erhalten so den wichtigen Satz, dass die Neutralisation einer starken Base durch eine starke Säure stets die gleiche Wärmetönung liefern muss. Nachfolgende Tabelle lehrt, wie ausgezeichnet die Erfahrung diesen Satz bestätigt.

| Säure und Basis | Neutralisationswärme |
|---|---|
| Chlorwasserstoff und Natron . . . . | 13 700 |
| Bromwasserstoff „ „ . . . . | 13 700 |
| Salpetersäure „ „ . . . . | 13 700 |
| Jodsäure „ „ . . . . | 13 800 |
| Chlorwasserstoff und Lithion . . . . | 13 700 |
| „ „ Kali . . . . . | 13 700 |
| „ „ Baryt . . . . . | 13 800 |
| „ „ Kalk . . . . . | 13 900 |

Bei den zweisäurigen Basen beziehen sich die Zahlen natürlich nicht auf ein Molekül, sondern auf ein Aequivalent der Base. Die Bedeutung der Zahlen ist also (wenn man von der geringfügigen Korrektion absieht, welche durch die nicht vollständige Dissociation bedingt wird) einfach die, dass sie die Wärmeentwicklung der Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O$$

angiebt, oder in der Sprache der Thermochemie erhalten wir

$$(\overset{+}{H}\,aq., \overset{-}{OH}\,aq.) = 13\,700.$$

Wenn Säure oder Basis nur theilweise elektrolytisch dissociirt sind, so ändert sich die Neutralisationswärme um den Energiebetrag, der bei der Aufspaltung in die Ionen ins Spiel tritt. Thatsächlich zeigen die folgenden Beispiele, dass die Neutralisationswärme unter diesen Umständen merklich verschiedene Werthe annimmt; es ergab sich für die Neutralisationswärme folgender schwacher Säuren durch Natron oder Kali

| Säure | Neutralisationswärme | Dissociationswärme |
|---|---|---|
| Essigsäure . . . . . . . . | 13 400 | + 300 |
| Dichloressigsäure . . . . | 14 830 | — 1130 |
| Phosphorsäure . . . . . | 14 830 | — 1130 |
| Flusssäure . . . . . . . . | 16 270 | — 2570 |

Wären die Säuren völlig dissociirt, so würden wir eine Wärmeentwicklung von 13 700 bei der Neutralisation erhalten; die Abweichung von diesem Normalwerth ist auf Rechnung der elektrolytischen Dissociation zu setzen. Die Differenzen sind in der letzten Spalte verzeichnet und bedeuten also die Wärmemenge, die bei der elektrolytischen Dissociation der betreffenden Säure verbraucht wird; sie dürfen natürlich nur den Werth ungefährer Schätzung beanspruchen, weil sie einerseits als aus der Differenz zweier nicht sehr verschiedener

[illegible] mit erheblichen Beobachtungsfehlern behaftet [illegible] Voraussetzungen der Berechnung nur mangel- [illegible] dass die Säure gar nicht, Base und Neutralsalz aber [illegible]. Immerhin sind diese Zahlen, zu denen [illegible] Kapitel auf einem völlig unabhängigen Wege [illegible] geeignet, uns einen Begriff von dem Betrag der [illegible] zu liefern, die mit der Spaltung in die Ionen ver- [illegible] zunächst auf, dass bei jener Spaltung bald [illegible] Wärme frei wird, bei dem Zusammentritt der [illegible] neutralen Molekül daher umgekehrt Wärme bald [illegible] wird, und dass sie ihrem absoluten Betrage [illegible] sehr beträchtlich ist.

[illegible] Ammoniak, eine nur sehr wenig dissociirte Base, [illegible] Säure, so entsteht eine Wärmeentwicklung von [illegible] Spaltung in die Ionen verbrauchte Wärme ist also [illegible] $= -1400$ cal. zu schätzen.

[illegible] Falle, dass weder Basis noch Säure, noch [illegible] Neutralsalz vollständig dissociirt sind, ist die [illegible] zu führen. Der Dissociationsgrad der [illegible] der Basis BOH $\alpha_2$; nach dem Vermischen [illegible] Lösungen, die je ein Aequivalent enthalten [illegible] Aequivalent des Salzes BS, dessen Dissociations- [illegible] ein Molekül Wasser im Sinne der Gleichung

$$SH + BOH = BS + H_2O;$$

[illegible] setzt sich dann zusammen

[illegible] Dissociationswärme des Wassers $x$;

[illegible] Dissociationswärmen der Säure und Basis $W'_1$ und [illegible] Beträgen $W'_1(1 - \alpha_1)$ und $W'_2(1 - \alpha_2)$ ins [illegible]

[illegible] Dissociationswärme des Salzes $W'$, die mit dem Be- [illegible] Spiel tritt.

[illegible], dass Säure und Basis bei der Vermischung [illegible] Wasser und nicht dissociirtes Salz umgekehrt [illegible] Ionen gebildet werden, erhalten wir für die [illegible] Ausdruck

$$[illegible] \; W'_1(1 - \alpha_1) - W'_2(1 - \alpha_2).$$

[illegible] weitgehend dissociirte) Salz einer schwachen [illegible] Säure, so haben wir einen der Neutralisation [illegible] eine starke Basis insofern vergleichbaren [illegible] Folge der Vermischung glattauf zwei [illegible] neutralen Moleküle zusammentreten. Ver-

[illegible] schwacher Säuren in verdünnten Lösungen. [illegible] berechnen lässt, hat E. Petersen gemessen [illegible]

mischen wir z. B. das Natriumsalz der schwachen Flusssäure mit Salzsäure, so geht die Reaktion

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{F} = HF$$

fast vollständig vor sich und die beobachtete Wärmetönung ist diejenige dieser Reaktion. Thomsen fand, dass bei dieser Vermischung 2360 cal. gebunden werden, eine Zahl, die von der oben gefundenen Dissociationswärme der Flusssäure wenig verschieden ist. Diese Methode dürfte zur direkten Bestimmung jener Grösse sich viel besser eignen, als die von Petersen (S. 560) benutzte und offenbar recht ungenaue (Messung der Verdünnungswärme).

Findet bei der Verbindung zweier vollständig dissociirter Elektrolyte Bildung eines unlöslichen Niederschlages statt, so entspricht der negative Werth der beobachteten Wärmetönung offenbar der Lösungswärme der ausgefallenen Substanz. Mischt man z. B. ein Silbersalz und ein Chlorid, so fällt festes Chlorsilber aus und man beobachtet nach Thomsen eine Wärmeentwicklung von 15800 cal, die der einfachen Reaktion

$$\underset{\text{gelöst}}{\overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}} = \underset{\text{fest}}{AgCl}$$

entspricht.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass man die Wärmetönung beim Vermischen beliebiger Lösungen berechnen kann, wenn man die Dissociationswärmen und die Lösungswärmen sämmtlicher in Betracht kommenden Molekülgattungen kennt; nach den Entwicklungen des 4. Kapitels des vorigen Buches sind wir ja im Stande, den Reaktionsvorgang aus den Dissociationskonstanten und den Löslichkeitskoefficienten aller in Betracht kommenden Molekülgattungen vorherzusagen. Wenn wir aber wissen, inwieweit elektrolytische Dissociationen und Bildungen von Niederschlägen statthaben und den Wärmewerth dieser einzelnen Vorgänge kennen, so vermögen wir natürlich auch die Wärmetönung des Gesammtvorganges anzugeben. In thermochemischer Hinsicht treten also den Dissociations- und Löslichkeitskoefficienten die Dissociations- und Lösungswärmen ergänzend an die Seite. Das nächstfolgende Kapitel wird uns das wichtige Resultat liefern, dass diese Grössen paarweise in enger Beziehung stehen.

II. Kapitel.

## Thermochemie II. Temperatur und vollständiges chemisches Gleichgewicht.

**Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches.** Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Prozesse war ein Schritt von fundamentaler Bedeutung, weil wir hierdurch erst zu einem Einblick

in die Beziehungen zwischen chemischer Energie, Wärme und äusserer Arbeitsfähigkeit gelangt sind und hierdurch erst in den Stand gesetzt wurden, auf die Fragen, inwieweit die bei chemischen Prozessen frei werdende Energie unbeschränkt verwandelbar, ob sie mehr von der Natur der Wärme oder mehr von der Natur der kinetischen Energie bewegter Massen ist, wenn auch nicht in jedem speziellen Falle eine ausreichende Antwort zu geben, so doch den Weg zur systematischen Inangriffnahme klar vorzuschreiben.

Das Verdienst, zuerst die chemischen Prozesse, speziell die Dissociation, vom Gesichtspunkte der Thermodynamik betrachtet und durch den Erfolg seiner Rechnungen die Fruchtbarkeit der mechanischen Wärmetheorie auch auf diesem Gebiete dargethan zu haben, gebührt unzweifelhaft A. Horstmann[1]). Ungefähr gleichzeitig erschien eine sehr bemerkenswerthe Untersuchung von Loschmidt[2]), der bereits erkannt hatte, dass die isotherme Destillation einen Weg bildet, um einen chemischen Prozess isotherm und reversibel zu leiten, und speziell den Prozess der chemischen Lösung diskutirte. Bald darauf ist von J. W. Gibbs[3]) das Problem sehr eingehend und in gewisser Hinsicht abschliessend behandelt worden; leider sind die Rechnungen dieses Autors vielfach zu allgemein gehalten, um einer einfachen und unmittelbaren Uebertragung auf spezielle experimentell untersuchte Fälle fähig zu sein. So kam es denn, dass unabhängig von Gibbs später eine grosse Anzahl Sätze, welche sich ohne weiteres durch Spezialisirung seiner Formeln ergeben, aufs neue und unabhängig entdeckt wurden, wie die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoefficienten bei der Dissociation eines Gases und diejenige zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoefficienten eines galvanischen Elementes. Besonders ersteres Problem hat eine wiederholte Behandlung erfahren[4]).

Von späteren zusammenfassenden Darstellungen über die Anwendungen der Thermodynamik auf chemische Prozesse seien die Monographien von Le Chatelier[5]) und besonders von van't Hoff[6]) hervorgehoben, deren Studium zur tieferen Kenntniss der hier vorliegenden, ebenso wichtigen wie schwierigen Fragen nicht genug empfohlen werden kann. Die mathematische Deduktion hat an Durchsichtigkeit und Eleganz sehr durch die neueren Behandlungsweisen von Planck[7]) und Riecke[8]) gewonnen, von denen die letztere in sich vollkommen ab-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2.** 137 (1869), **4.** 635 (1871); Lieb. Ann. **170.** 192 (1873).

[2]) Ber. der Wiener Akad. **59.** II. 395 (1869).

[3]) Trans. Conn. Acad. **3.** 108 u. 343 (1874—1878); deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.

[4]) van der Waals, Beibl. **4.** 749 (1880); Boltzmann, Wied. Ann. **22.** 65 (1884) u. A.

[5]) Recherches sur les équilibres chimiques. Paris 1888.

[6]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

[7]) Wied. Ann. **30.** 562, **31.** 189, **32.** 462 (1887); es sei hier nochmals auf das schon S. 24 citirte Werk von Planck besonders aufmerksam gemacht.

[8]) Zeitschr. physik. Chem. **6.** 268. 411 (1890), **7.** 97 (1891).

gerundete auf der Anwendung des „thermodynamischen Potentials“ beruht und daher für alle die, denen aus der Physik die Potentialtheorie geläufig ist, unbestreitbare Vorzüge besitzt. Der Unterschied der verschiedenen Behandlungsweisen ist natürlich rein formaler Natur, keine führt weiter wie die andere; meine eigene Darstellung bemühe ich mich in möglichst innigen Kontakt mit den Ergebnissen des Experiments zu bringen und hoffe dadurch, sie in manchen Punkten anschaulicher zu machen.

In diesem und dem folgenden Kapitel wollen wir die wichtigsten Anwendungen besprechen, die der zweite Hauptsatz auf chemische Vorgänge bisher erfahren hat und zwar wollen wir uns zunächst mit dem vollständigen chemischen Gleichgewichte, das nach den Entwicklungen von S. 435 allein durch die Temperatur, und sodann mit dem unvollständigen chemischen Gleichgewichte beschäftigen, das ausser von der Temperatur durch das Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen bestimmt wird.

**Gibbs'sche Phasenregel.** Das vollständige chemische Gleichgewicht (S. 433) war dadurch charakterisirt, dass für jede Temperatur nur ein bestimmter Druck existirt, bei dem die verschiedenen Phasen des Systems im Gleichgewichte sind; ändern wir bei konstant erhaltener Temperatur diesen Druck, so geht die Reaktion im einen oder anderen Sinne vollständig, d. h. bis zum Aufbrauche einer oder mehrerer Phasen des Systems, vor sich; ändern wir den äusseren Druck nur sehr wenig, so behält während der Reaktion jede Phase unverändert ihre Zusammensetzung. Beispiele von vollständigen chemischen Gleichgewichten lernten wir bereits wiederholt kennen; ausser dem einfachsten Falle des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen gehörten die Dissociation des Salmiaks bei Ausschluss eines Ueberschusses der Dissociationsprodukte, die Dissociation des Calciumkarbonats u. s. w. in diese Kategorie.

Für die vollständigen heterogenen Gleichgewichte ist von Gibbs auf theoretischem Wege ein sehr bemerkenswerthes Gesetz entdeckt worden, welches durch spätere experimentelle Forschungen durchgehends bestätigt und als sicherer Führer bei Untersuchung spezieller Fälle zu dienen geeignet ist. Wir formuliren dasselbe in folgender Weise: Es bedarf **mindestens** des Zusammenbringens von $n$ verschiedenen Molekülgattungen, um ein aus $n+1$ verschiedenen Phasen bestehendes vollständiges heterogenes Gleichgewicht aufbauen zu können. Um das vollständige Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Dampf}}{H_2O}$$

herzustellen, bedarf es nur einer Molekülgattung ($H_2O$), entsprechend dem Umstande, dass es aus zwei Phasen besteht; um das vollständige Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aufzubauen (drei Phasen), bedürfen wir mindestens zweier

Molekülgattungen, nämlich $CO_2$ und CaO; durch Zusammenbringen von Salz und Wasser können wir die drei Phasen des vollständigen Gleichgewichts zwischen festem Salz, seiner Lösung und dem Dampfe der letzteren herstellen u. s. w. Das Gleichgewicht wird hingegen unvollständig, d. h. der Fortschritt der Reaktion ist mit einer Aenderung des Gleichgewichtsdruckes verbunden, wenn z. B. zwei Molekülgattungen in nur zwei Phasen reagiren; lassen wir etwa ein Gemisch von Wasser und Alkohol verdampfen, so ändert sich die Maximaltension des Gemisches trotz konstant erhaltener Temperatur mit dem Fortschritte der Reaktion; das Gleichgewicht würde ein vollständiges werden, wenn wir z. B. Wasser ausfrieren liessen und so eine dritte Phase dem Systeme beigesellten.

Natürlich könnte man sich das betreffende heterogene System auch aus mehr als $n$ Molekülgattungen aufgebaut denken, z. B. das Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aus $CaCO_3$, CaO, Ca, $CO_2$ u. s. w. Für $n$ ist aber gerade der Minimalwerth zu nehmen und dieser beträgt für obiges System 2, ob wir den Aufbau aus CaO und $CO_2$ oder aus $CaCO_3$ und CaO u. s. w. uns vollzogen denken; daher besitzt die Beschränkung „mindestens" eine wesentliche Bedeutung.

Der Beweis der Phasenregel lässt sich in einfacherer Weise, als von Gibbs[1]) geschehen, folgendermassen erbringen. Das betrachtete heterogene System möge aus $y$ Phasen bestehen, zu deren Aufbau wir mindestens $n$ verschiedener Molekülgattungen bedürfen. Wir greifen eine Phase heraus, in welcher sämmtliche $n$ Molekülgattungen zugegen sind und deren es immer wenigstens eine geben wird; in jeder flüssigen Phase z. B. muss ja, weil jeder Molekülgattung eine bestimmte, wenn auch häufig unmessbar kleine Löslichkeit zukommt, jede einzelne, wenn auch vielleicht in unwägbarer Menge vertreten sein, und dasselbe gilt von der gasförmigen Phase des Systems, weil jede Molekülgattung eine Dampftension endlicher Grösse besitzt. Die Koncentrationen (Anzahl g-Mol. pro Liter) der $n$ Molekülgattungen mögen in der herausgegriffenen Phase $c_1\, c_2 \,..\, c_n$ betragen. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich in ganz bestimmter eindeutiger Weise, wenn wir die äusseren Bedingungen des Systems, nämlich Temperatur $T$ und Druck $p$ und natürlich auch, wenn wir die Koncentrationen der einzelnen Molekülgattungen ändern; es muss also eine Gleichung existiren, welche $c_1, c_2, \ldots c_n, p, T$ mit einander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verknüpft ist. Wir erhalten somit

$$F_1\,(c_1,\ c_2,\ ..\, c_n,\ p,\ T) = 0,$$

wenn wir unter $F_1$ das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variabeln verstehen.

Nun ist aber auch durch die Zusammensetzung einer Phase die

---

[1]) Trans. of the Connecticut Acad. III. 108 u. 343 (1874—1878); vgl. auch Riecke, Zeitschr. physik. Chem. **6.** 272 (1890).

aller übrigen eindeutig bestimmt, die mit ihr im Gleichgewicht sein können; alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht sind, müssen es ja auch unter einander sein, und dies ist eben nur bei ganz bestimmten Koncentrationsverhältnissen möglich; beispielsweise ist ja evident, dass durch den Zustand einer flüssigen Phase die Zusammensetzung der damit in Berührung befindlichen gasförmigen gegeben ist. So folgt denn, dass auch die Zusammensetzungen aller übrigen Phasen bestimmte eindeutige Funktionen der gleichen Variabeln sind, von welchen die der herausgegriffenen Phase abhing, und dass also für jede einzelne Phase eine Zustandsgleichung von der Form

$$F(c_1, c_2, \ldots c_n, p, T) = 0$$

existiren muss; derartige Zustandsgleichungen erhalten wir ebenso viel, als Phasen in unserem System vorhanden sind, nämlich $y$.

Die Zahl der Variabeln $c_1, c_2, \ldots c_n, p, T$, beträgt nun aber $n + 2$; damit sie durch die Zustandsgleichungen, $y$ an der Zahl, eindeutig bestimmt werden, müssen wir ebensoviel Gleichungen wie Variable besitzen, d. h. es muss sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn $n$ Molekülgattungen in $n + 2$ Phasen reagiren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Koncentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz der $n + 2$ Phasen ein singulärer Punkt, der **„Uebergangspunkt“**, festgelegt, dessen Eigenthümlichkeiten wir alsbald näher kennen lernen werden.

Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werthe der Temperatur $T$ ein bestimmter Werth des Gleichgewichtsdruckes $p$ und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, d. h. es muss sein:

$$y = n + 1.$$

Dies ist aber nichts anderes als die Phasenregel; denn dies Resultat sagt aus, dass in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muss, als die Zahl der reagirenden Molekülgattungen beträgt.

Wenn schliesslich

$$y < n + 1,$$

so bleiben bei gegebenen äusseren Bedingungen der Temperatur und des Druckes $c_1, c_2 \ldots c_n$ und somit die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt; wir haben ein unvollständiges Gleichgewicht vor uns.

**Uebergangspunkt.** Zu den Bedingungen des vollständigen Gleichgewichtes gehörte es, dass während eines *endlichen* Temperaturintervalles zu jedem Temperaturpunkte ein bestimmter Druckwerth gehört, bei welchem sämmtliche Phasen des Systems koexistent sind; dies Temperaturintervall ist immer ein begrenztes in Folge des Umstandes, dass plötzlich eine der Phasen aufhört, existenzfähig zu sein und aus dem Systeme verschwindet. Wenn wir z. B., um den denkbar einfachsten Fall zu nehmen, das Gleichgewicht

$$\underset{\text{flüssig}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

bei verschiedenen Temperaturen untersuchen, so können wir einerseits nach obenhin die Messungen des Dampfdruckes des flüssigen Wassers nur bis zur kritischen Temperatur verfolgen, und ebenso wird bei niederer Temperatur die Untersuchung unterbrochen, wenn wir bis zum Gefrierpunkte des Wassers (wie er dem Dampfdruck daselbst entspricht) angelangt sind, wo ebenfalls das flüssige Wasser (ausser im labilen Zustande als unterkühlte Flüssigkeit) aufhört, existenzfähig zu sein. Häufig erscheint aber eine andere Phase an Stelle der verschwundenen; so im letzteren Falle, wo wir zu dem neuen vollständigen Gleichgewichte

$$\underset{\text{fest}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gasf.}}{H_2O}$$

gelangen (Sublimation des Eises).

Den Temperaturpunkt, wo eine Phase eines vollständigen heterogenen Gleichgewichtes verschwindet und eine andere an ihre Stelle tritt, bezeichnen wir als *Uebergangspunkt*; im Uebergangspunkte selber sind dann bei dem Drucke, welcher zu ihm gehört, neben den übrigen die im Verschwinden und die im Erscheinen begriffene Phase koexistent; da nun vor dem Uebergangspunkte von $n$ Molekülgattungen $n+1$ verschiedene Phasen gebildet wurden, so führen im *Uebergangspunkte selber* $n+2$ *Phasen*, die natürlich wiederum alle einzeln aus den gleichen $n$ Molekülgattungen zusammensetzbar sind, *eine singuläre Existenz*. Um zu einem tieferen Verständniss dieser Verhältnisse, deren allgemeine Bedeutung in die Augen springt, zu gelangen, seien im Folgenden einige spezielle Fälle betrachtet.

**Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers.** Den Uebergangspunkt, in welchem aus dem System Wasser-Wasserdampf die flüssige Phase verschwindet, um durch die feste (Eis) ersetzt zu werden, können wir leicht bestimmen; Wasser gefriert unter Atmosphärendruck bei 0°, unter seinem Dampfdrucke jedoch, der gegen den Atmosphärendruck sehr klein ist, bei + 0,0077°, weil durch Verminderung des Druckes um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um soviel erhöht wird (S. 72). Der Druck, der dem Uebergangspunkte entspricht, ergiebt sich aus *Regnault's* Dampfdrucktabellen zu 4,57 mm. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur

diesen sind also die drei Phasen Eis, flüssiges Wasser und
rdampf koexistent.

Zur anschaulichen Betrachtung des hier vorliegenden, denkbar
hsten Falles, wie auch bei Behandlung komplizirterer Gleichgewichts-
tnisse, bedient man sich mit Vortheil einer graphischen Dar-
ig, welche die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Gleichgewichts-
des von den äusseren Bedingungen der Temperatur und des
es übersichtlich erkennen lässt[1]). In einem Koordinatensystem,
Abscisse die Temperatur $T$ (am rationellsten in absoluter Zäh-
und dessen Ordinate den Druck $p$ darstellt, zeichnen wir die
n ein, längs welcher zwei verschiedene Phasen des Wassers ko-
nt sind; wir wollen sie die Grenzkurven des betrachteten
ns nennen. Allgemein wird, wenn wir ein aus einer Anzahl
n bestehendes System vor uns haben, zu dessen Aufbau $n$ ver-
ene Molekülgattungen erforderlich sind, die Bedeutung der Grenz-
die sein, dass unter den durch sie eindeutig bestimmten Be-
gen des Druckes und der Temperatur $n+1$ verschiedene Phasen
einander beständig sind.

Für Wasser sind diese Grenzkurven gut bekannt und wir über-
sofort, dass es deren drei geben muss, auf denen je eins der
Phasenpaare, die aus den drei Aggregatzuständen des Wassers
nirbar sind, koexistiren können. Man gelangt so zu der Fig. 32
hneten Kurventafel; auf der Kurve $OA$ sind flüssiges Wasser und
rdampf koexistent; es ist dies also die Dampfspannungskurve,
besonders im anfänglichen
ife wohl bekannt ist und
$= 273 + 364{,}3$, der kriti-
Temperatur des Wassers,
eres Ende findet. Unter
em Punkte $O$ entsprechen-
Bedingungen, die wir so-
zu $T = 273 + 0{,}0075$ und
,57 mm bestimmt haben,
rt das Wasser; die Fort-
g von $OA$, die Grenz-
$OB$, stellt demgemäss die
gungen dar, unter denen
id Wasserdampf koexistent

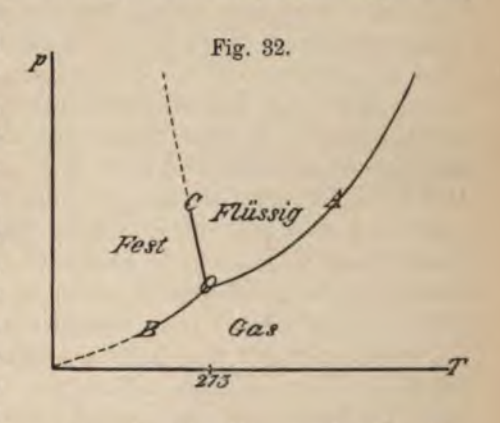


Fig. 32.

sie ist die Dampfspannungskurve des Eises (S. 73). Ex-
entell hat sie sich wegen der Kleinheit der Dampftension des
rten Wassers nur ein kleines Stück von $O$ abwärts verfolgen
; aber wir können nach der kinetischen Auffassung der Eigen-
en der Materie mit grosser Sicherheit vorhersagen, dass sie in
Nullpunkt unseres Koordinatensystems einmündet, dass also erst
absoluten Nullpunkte der Temperatur der Dampfdruck des Eises

[1]) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 2. 474 (1888).

gleich Null wird und dass erst hier Wasserdampf (wie jedes Gas)
hört, existenzfähig zu sein.

Die Grenzkurve $OC$ repräsentirt schliesslich die Bedingungen
Koexistenz von Wasser und Eis. Da Wasser unter Volumzuna
gefriert, so sinkt der Schmelzpunkt des Eises mit zunehmendem D
und zwar um 0,0077° pro Atm., also nur relativ sehr wenig;
ausserdem die Schmelzpunkterniedrigung (wenigstens bei nicht
hohen Drucken) dem äusseren Drucke proportional ist, so stellt
eine zur $p$-Axe in kleinem Winkel geneigte Grade dar. Wir ke
auch hier vom Verlauf der Kurve nur ein beschränktes Stück vo
an, können aber wohl vermuthen, dass $OC$ im weiteren Verlaufe g
die $p$-Axe sich konvex krümmen und sie erst im Unendlichen as
ptotisch berühren würde.

Der Punkt $O$, in welchem die drei Grenzkurven einmünden
demgemäss alle drei Phasen koexistent sind, ist also ein ganz si
lärer Punkt der $(pT)$-Fläche, nämlich der vorher definirte „Ueb
gangspunkt". Je nach der Zahl der Grenzkurven, die in ihm
sammenstossen, nennen wir ihn einen dreifachen, vierfachen u. s
oder Tripel-, Quadrupel- u. s. w. Punkt. In unserem Falle ist als
ein Tripelpunkt.

Die Grenzkurven sind natürlich diejenigen des vollständigen Glei
gewichts; befinden wir uns auf einem Punkte einer der Kurven
ändern Druck und Temperatur in anderer Weise, als ihrem Verl
entspricht, so geht eine „nackte Reaktion" vor sich, indem je n
Umständen eine der beiden Phasen verschwindet. Die Grenzku
theilen ferner die $(pT)$-Ebene in drei Felder, von denen jedes
Existenzbereiche einer der drei Phasen entspricht. Hiermit ist je
nicht gesagt, dass ausserhalb desselben die betreffende Phase gar n
bestehen kann. Es ist z. B. tropfbar flüssiges Wasser auch bei Te
raturen und Drucken bekannt, die unterhalb des Punktes $O$ lie
Allein die Existenz des flüssigen Wassers ist hier eine labile, es
findet sich hier im unterkühlten Zustande. Dasselbe gilt für
Wasserdampf, den wir ja ebenfalls bei Temperaturen und Dru
kennen, wo er nach dem Verlaufe der Grenzkurven sich bereits
flüssigt haben sollte. Diese labilen Zustände spielen überhaupt in
Natur eine viel grössere Rolle, als man früher geglaubt hat; es
sich wiederholt herausgestellt, dass sehr beständige Stoffe, beso
solche im festen Aggregatzustande, in einem einer unterkühlten Flü
keit vergleichbaren Zustande sich befinden, also nach den Gesetzen
chemischen Gleichgewichts bereits der Existenzberechtigung be
sind. Wir dürfen eben mit der Bezeichnung „labil" keineswegs
Begriff verbinden, als ob das System nur eines leichten Anstosses
dürfe, um in die stabilere Form überzugehen.

Hieraus erklärt es sich auch, warum für eine vierte, uns w
bekannte Modifikation des Wassers, nämlich das Knallgas, kein
in der $(pT)$-Ebene, wenigstens nicht in dem von uns in Betracht
zogenen Gebiete, übrig bleibt. Knallgas führt nämlich bei den

öhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes genau so ie unterkühltes Wasser eine labile Existenz, indem es durch mancherlei nstoss, z. B. durch geeignete Steigerung der Temperatur eines Punktes, die stabile Form des Wassers übergeführt werden kann. Wir werden päter (S. 634) auf ganz anderem Wege gleichfalls zu dem Resultate elangen, dass das System $2H_2 + O_2$ unter den gewöhnlichen Beingungen der Temperatur und des Druckes keineswegs im Gleichewichte sich befindet, obwohl es scheinbar beliebig lange unverändert ufbewahrt werden kann.

Sehr beachtenswerth ist ferner folgender Umstand. Man gehe ei konstantem Volumen auf der Kurve $OA$ abwärts, indem man dem einem Gefäss eingeschlossenen System Wasser + Wasserdampf Värme entzieht. Bei $O$ angelangt gefriert das Wasser und es hängt rsichtlich von dem Massenverhältniss der Phasen ab, welche on ihnen, die flüssige oder die gasförmige, bei weiterem Abkühlen erschwindet, ob man also bei weiterer Wärmeentziehung auf Kurve $B$ oder $OC$ weiter gelangt. Ist die Ausdehnung der gasförmigen hase gross genug, so gefriert alles Wasser und wir gelangen auf urve $OB$: ist hingegen das Volum des flüssigen Wassers gross genug n Vergleich zu der gasförmigen Phase, so kann bei der durch das efrieren eintretenden Volumzunahme und damit verbundenen Druckeigerung aller Wasserdampf kondensirt und der Schmelzpunkt stark niedrigt werden, so dass wir auf Kurve $OC$ gelangen.

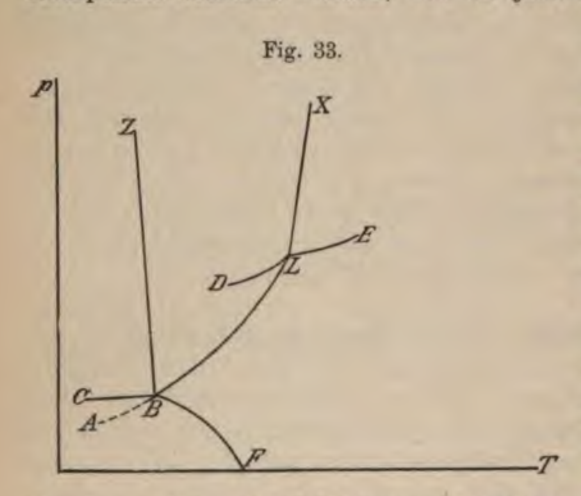
**Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd.** Die eben besprochenen Systeme liessen sich alle aus einer einzigen olekülgattung ($H_2O$) aufbauen. Als weiteres, bereits sehr viel komlizirteres Beispiel vollständiger heterogener Gleichgewichte wählen wir e von Roozeboom[1]) sehr eingehend durchgeführte Untersuchung r durch Zusammentritt von $H_2O$ und $SO_2$, also von zwei Molekülattungen gebildeten Systeme. Wir tragen wiederum in einem Kodinatensysteme die Kurven ein, längs deren vollständiges Gleichewicht stattfindet. Da wir hier zwei Molekülgattungen zusammeneten lassen, so müssen nach der Gibbs'schen Phasenregel auf den renzkurven drei verschiedene Phasen neben einander beständig nd nur in singulären Punkten kann die Koexistenz von vier Phasen öglich sein. In der Nähe des Punktes $L$ (Fig. 33) können durch eeignetes Zusammenbringen von $SO_2$ und $H_2O$ folgende vier homogene ysteme dargestellt werden. 1. Das feste Hydrat $SO_2 . 7H_2O$, welches urch Abkühlen einer an $SO_2$ reichen wässerigen Lösung leicht zum usscheiden gebracht werden kann. 2. Eine Lösung von $SO_2$ in Wasser, ie wir durch das Symbol *fl* ($H_2O + xSO_2$) bezeichnen wollen, worin die Anzahl g-Moleküle, die auf ein Molekül $H_2O$ (18 g) in der Löung vorhanden sind, bedeutet und wegen des Ueberschusses des Vassers in der Lösung kleiner als 1 ist. 3. Eine Lösung von Wasser

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **2**. 450 (1888).

in flüssiger schwefliger Säure, die wir entsprechend durch das Symbol *fl* ($SO_2 + yH_2O$) bezeichnen wollen, wo also $y$ ebenfalls kleiner als 1 ist. 4. Ein aus $SO_2$ und $H_2O$ zusammengesetztes Gasgemisch, welches wir durch das Symbol *gasf.* ($SO_2 + zH_2O$) ausdrücken wollen.

Längs der Kurve $LE$ sind die drei Phasen *fl* ($H_2O + xSO_2$), *fl* ($SO_2 + yH_2O$), *gasf.* ($SO_2 + zH_2O$) koexistent; die beiden ersteren sind gebildet aus zwei Flüssigkeiten, Wasser und schwefliger Säure, die sich gegenseitig nicht in allen Verhältnissen mischen, sondern nur theilweise lösen, ähnlich wie z. B. Wasser und Aether, und zwar entspricht $x$ der Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser und $y$ der Löslichkeit des Wassers in der schwefligen Säure. Beide Löslichkeiten ändern sich mit der Temperatur und zur genaueren Kenntniss obigen Gleichgewichts müssten sie natürlich für eine Anzahl Temperaturpunkte bestimmt werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Die gasförmige Phase besteht aus dem Dampfe, den die beiden Flüssigkeiten entsenden, und der Druck $p$, der zu den einzelnen Punkten der Grenzkurve $LE$ gehört, ist der Dampfdruck der beiden Flüssigkeiten bei der entsprechenden Temperatur. Die Werthe von $z$ hat Roozeboom nicht bestimmt, allein es sei hier darauf hingewiesen, dass man mittels der S. 454 mitgetheilten Regeln aus den gegenseitigen Löslichkeiten und den bekannten Dampftensionen der reinen Lösungsmittel den Druck $p$ und die Zusammensetzung der gasförmigen Phase und somit auch die Werthe von $z$ wenigstens annähernd berechnen könnte.

Fig. 33.




Kühlen wir das soeben besprochene System bei konstant erhaltenem Volum ab, so gelangen wir (bei geeignetem Massenverhältniss der einzelnen Phasen) auf die Kurve $LD$; die wässerige Lösung von schwefliger Säure verschwindet und es erscheint dafür das feste Hydrat $SO_2 . 7\,H_2O$, während die anderen beiden Phasen *fl*($SO_2 + yH_2O$) und *gasf* ($SO_2 + zH_2O$) erhalten bleiben. Die Werthe von $y$ und $z$ sind nicht gemessen worden; der Druck $p$ der gasförmigen Phase (Dissociationsspannung des festen Hydrats in Gegenwart gesättigter wässeriger Schwefeldioxydlösung), welcher von dem gegenseitigen Mengenverhältniss der festen und flüssigen Phase natürlich unabhängig ist, besitzt für die danebenstehenden Temperaturen $T$ folgende Werthe:

| $T$ | $p$ | $T$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| 273 + 0,1° | 113,1 cm Hg | 273 + 11,0° | 170,1 cm Hg |
| 273 + 3,05 | 127,0 „ „ | 273 + 11,9 | 176,2 „ „ |
| 273 + 6,05 | 141,9 „ „ | 273 + 12,1 | 177,3 „ „ |
| 273 + 9,05 | 158,2 „ „ | | |

Von der Kurve $DL$ ausgehend können wir durch Druck und Temperaturerhöhung bei geeignetem Massenverhältniss der drei Phasen in $L$ die gasförmige Phase zum Verschwinden bringen und dafür eine wässerige Lösung von schwefliger Säure auftreten lassen. Wir gelangen so zu dem System: festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, *fl* $(H_2O + x SO_2)$, *fl* $(SO_2 + y H_2O)$, in welchem also das Hydrat neben seinem geschmolzenen Produkte, nämlich den gegenseitig gesättigten Lösungen von Wasser und Schwefeldioxyd im Gleichgewicht sich befindet. Unter dem Drucke von 177,3 cm liegt der Schmelzpunkt des Hydrats bei $T = 273 + 12{,}1°$; mit dem Drucke steigt er an und liegt bei einem Drucke von 20 Atmosphären bei 12,9° und von 225 Atmosphären bei 17,1°. Da er dem Drucke ziemlich proportional ansteigt und zwar bei dieser enormen Druckänderung immerhin nur um wenige Grade, so ist die Grenzkurve $LX$ eine nach rechts hin wenig geneigte gerade Linie. Die Werthe von $x$ und $y$, d. h. die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und schwefliger Säure bei Gegenwart festen Hydrats sind nicht bekannt; sie dürften von den entsprechenden der Kurve $LE$ nicht sehr verschieden sein, weil die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten mit dem Drucke sich nur wenig ändert.

Ausgehend von den Systemen der Kurven $LE$ oder $LX$ können wir durch Abkühlung entweder auf die bereits besprochene Kurve $LD$ oder bei geeignetem Massenverhältniss der einzelnen Phasen auf die Kurve $LB$ gelangen. Hier sind die Phasen festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$, *fl* $(H_2O + x SO_2)$ und *gasf* $(SO_2 + z H_2O)$ im Gleichgewichte; wir haben also ein aus dem festen Hydrate, seiner gesättigten Lösung in Wasser und dem von dieser entsandten Dampfe gebildetes System vor uns. Die Koncentration der gesättigten Lösung hat bei den daneben stehenden Temperaturen folgende Werthe:

| $T$ | $x \frac{6400}{18}$ | $T$ | $x \frac{6400}{18}$ |
|---|---|---|---|
| 273 + 0° | 10,4 | 273 + 7° | 17,4 |
| 273 + 2 | 11,8 | 273 + 8 | 19,1 |
| 273 + 4 | 13,5 | 273 + 10 | 23,6 |
| 273 + 6 | 16,1 | 273 + 12,1 | 31,0 |

Die Zahlen bedeuten Theile $SO_2$ auf 100 Theile $H_2O$; sie sind also mit $\frac{18}{6400} = \frac{1}{355{,}5}$ (64 = Molekulargewicht von $SO_2$, 18 = Mole-

kulargewicht von Wasser) zu multipliziren, um die Werthe von $x$ (Zahl der Moleküle $SO_2$ auf 1 Molekül Wasser) zu erhalten. Die Dampfdrucke $p$ der gesättigten Lösung betragen:

| $T$ | $p$ | $T$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| 273 — 6° | 13,7 cm Hg | 273 + 4,45° | 51,9 cm Hg |
| 273 — 4 | 17,65 „ „ | 273 + 6,00 | 66,6 „ „ |
| 273 — 3 | 20,1 „ „ | 273 + 8,40 | 92,6 „ „ |
| 273 — 2,6 | 21,15 „ „ | 273 + 10,00 | 117,7 „ „ |
| 273 — 2 | 23,0 „ „ | 273 + 11,30 | 150,3 „ „ |
| 273 — 1 | 26,2 „ „ | 273 + 11,75 | 166,6 „ „ |
| 273 — 0 | 29,7 „ „ | 273 + 12,10 | 177,3 „ „ |
| 273 + 2,8 | 43,2 „ „ | | |

In dem Punkte $L$ münden somit vier Grenzkurven ein; während in jedem anderen Punkte der Kurven immer nur je drei Phasen koexistent sind, bestehen in diesem und nur in diesem folgende vier Phasen neben einander:

Festes Hydrat $SO_2 . 7 H_2O$;
Wässerige Lösung von $SO_2$ vom Gehalte $(H_2O + 0{,}087\, SO_2)$;
Lösung von $H_2O$ in flüssigem $SO_2$ $(SO_2 + y H_2O)$;
Gasgemisch von $SO_2$ und $H_2O$ $(SO_2 + z H_2O)$.

Da alle diese Systeme einzeln aus den beiden Molekülgattungen $SO_2$ und $H_2O$ aufgebaut werden können, so wird während eines endlichen Temperaturintervalles vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel immer nur für je drei dieser Systeme bestehen; alle vier sind nur im Uebergangspunkte $L$, der also hier ein Quadrupel- oder vierfacher Punkt ist, koexistent, und zwar liegt er bei

$$T = 273 + 12{,}1^{0} \text{ und } p = 177{,}3 \text{ cm.}$$

Die Werthe von $y$ und $z$ für den Punkt $L$ hat Roozeboom nicht bestimmt; wir können aber auf folgenden Wegen uns einen Begriff von ihrer Grösse machen.

Der Druck im Gasgemisch $SO_2 + z H_2O = 177{,}3$ cm setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der einzelnen Gase; der Partialdruck des Wasserdampfes ist nun, da im Uebergangspunkte eine wässerige Lösung von $SO_2$ zugegen ist, gleich dem Partialdrucke des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur $(12{,}1^{0})$, nämlich 1,05 cm, vermindert um die Erniedrigung, welche er durch das Auflösen von 0,087 Molekülen $SO_2$ auf ein Molekül Wasser erfahren hat, und die nach dem van't Hoff'schen Dampfdruckgesetze $1{,}05 \times 0{,}087$ cm ausmacht. Der Partialdruck des Wassers beträgt also rund 0,9 cm und derjenige des Schwefeldioxyds $177{,}3 - 0{,}9 = 176{,}4$ cm. Hiermit ist der Werth von $z = \frac{0{,}9}{176{,}4} = 0{,}0051$ bestimmt. Die Koncentration $y$

des Wassers im Schwefeldioxyd finden wir ebenfalls mittels des Gesetzes der molekularen Dampfdruckerniedrigung. Reines flüssiges Schwefeldioxyd besitzt nach Regnault bei 12,1° einen Dampfdruck von 185 cm; da der Partialdruck des an Wasser gesättigten Schwefeldioxyds, wie es im Punkte $L$ zugegen ist, aber nur 176,4 beträgt, so müssen, um die Erniedrigung von 8,4 cm hervorzubringen, $\frac{8,4}{176}$ = 0,05 Moleküle Wasser auf 1 Molekül $SO_2$ gelöst sein, welche Zahl dem Werthe von $y$ entspricht.

Die Gleichgewichtsdrucke des Systems $SO_2 . 7\,H_2O$, *fl* $(H_2O + x SO_2)$, *gasf* $(SO_2 + z H_2O)$, welche durch die Kurve $LB$ gegeben sind, wurden, wie oben mitgetheilt, bis zu — 6° Celsiustemperatur gemessen; allein vom Punkte $B$ an, welcher der Temperatur von — 2,6° und dem Drucke 21,1 cm entspricht, ist dies System bereits im labilen Zustande, indem bei Auftreten von Eis sofort die flüssige Phase verschwindet und völlig zu Eis und festem Hydrat erstarrt. Anstatt auf $BA$, die labile Fortsetzung der Kurve $LB$, welche in der Figur 25 punktirt gezeichnet ist, gelangt man auf die Kurve $BC$, welche dem aus den drei Phasen: festes Hydrat, Eis, Gasgemisch $(SO_2 + z H_2O)$, gebildeten Systeme entspricht. Die Dampfdrucke eines Gemisches von festem Hydrat und Eis sind folgende:

| $T$ | $p$ | $T$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| 273 — 2,6° | 21,15 cm Hg | 273 — 6° | 17,7 cm Hg |
| 273 — 3 | 20,65 „ „ | 273 — 8 | 16,0 „ „ |
| 273 — 4 | 19,35 „ „ | 273 — 9 | 15,0 „ „ |

Sie sind also nicht unbeträchtlich grösser, als wenn das System unterkühlt, d. h. die Erstarrung der wässerigen Lösung von $SO_2$ nicht eingetreten ist, was auch aus der Kurvenzeichnung direkt ersehen werden kann. Das vom festen Hydrat und Eis entsandte Gasgemisch besteht natürlich aus $SO_2$ und $H_2O$; der Partialdruck des Wasserdampfes ist, da Eis zugegen ist, einfach gleich der Dampftension des Eises bei den entsprechenden Temperaturen und kann den Tabellen Regnault's direkt entnommen werden, woraus sich die Werthe für $z$ ergeben[1]). Er ist übrigens im Vergleich zum Gesammtdruck sehr klein.

Auf der Kurve $BF$ sind Eis, wässerige Lösung von schwefliger Säure und das gasförmige Gemisch $(SO_2 + z H_2O)$ existenzfähig. Die zusammengehörigen Werthe des Druckes und der Temperatur sind dadurch bestimmt, dass der Druck zunächst die Koncentration der

[1]) Roozeboom hat diesen Schluss nicht gezogen, doch scheint mir seine Berechtigung ausser Zweifel.

schwefligen Säure und die Koncentration wiederum die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers bedingt. Für kleine Drucke, also geringe Koncentration der schwefligen Säure, nähert sich die Kurve dem Gefrierpunkte $F$ des reinen Wassers bei $T = 273^0$.

Auf der Kurve $BZ$ schliesslich ist das feste Hydrat, Eis und der Schmelzfluss beider, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, existenzfähig. Da das Schmelzen mit einer Volumverminderung verbunden ist, so muss die Kurve rückläufig sein, d. h. durch Erhöhung des Druckes muss die Temperatur des Gleichgewichts sinken, sie ist aber im Uebrigen nicht näher untersucht worden.

Der Punkt $B$ repräsentirt also einen zweiten Quadrupelpunkt; es koexistiren in ihm die vier Phasen:

Eis;
Festes Hydrat $SO_2 . 7\,H_2O$;
Wässerige Lösung von $SO_2$ vom Gehalte $(H_2O + 0{,}024\ SO_2)$;
Gasgemisch von $SO_2$ und $H_2O$ $(SO_2 + z\,H_2O)$.

Die Koordinaten dieses Punktes sind

$$T = 273 - 2{,}6^0,\ p = 21{,}1 \text{ cm};$$

$z$ bestimmt sich aus der Angabe, dass bei $-2{,}6^0$ der Dampfdruck des Eises 0,38 cm beträgt, zu $\frac{0{,}38}{20{,}7} = 0{,}0184$.

Die von den Kurven eingeschlossenen Flächen der Figuren 32 und 33 bilden die Regionen des unvollständigen Gleichgewichts.

**Die Hydrate des Eisenchlorids.** Als Beispiel einer weiteren Untersuchung von Systemen, deren Phasen sämmtlich aus zwei Molekülgattungen, nämlich $H_2O$ und $Fe_2Cl_6$, sich aufbauen lassen, wollen wir die Untersuchung Roozeboom's[1]) über die Hydrate des Eisenchlorids besprechen, die zu mancherlei Gesichtspunkten allgemeinerer Bedeutung geführt hat.

In den Uebergangspunkten dieses Systems sind die vier Phasen

Festes Hydrat $Fe_2Cl_6 . m\,H_2O$;
Festes Hydrat $Fe_2Cl_6 . n\,H_2O$;
Gesättigte Lösung;
Wasserdampf

neben einander existenzfähig; den Fall, dass für ein Hydrat Eis auftritt, können wir durch $n$ = unendlich, den Fall, dass wasserfreies Eisenchlorid als feste Phase auftritt, durch $n = 0$ kennzeichnen.

Die vier Grenzkurven, die in den Umwandlungspunkt einmünden, werden gebildet durch die Dampfspannungskurven der beiden gesättigten Lösungen der Hydrate, durch die Dampfspannungskurve einer Mischung der beiden festen Hydrate und durch die an beiden Hydraten gleichzeitig gesättigte Lösung. Von diesen zahlreichen Kurven unter-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **10.** 477 (1892).

suchte **Roozeboom** die **Löslichkeitskurven** der einzelnen Hydrate unter gewöhnlichem Druck, durch deren Kenntniss man einen ziemlich vollständigen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse erhält. Folgende Tabellen enthalten die Resultate der Messungen:

### Zusammensetzung der gesättigten Lösungen.

$n'$ = Anzahl Mol. $Fe_2Cl_6$ auf 100 Mol. $H_2O$,
$n''$ = „ „ $H_2O$ „ 1 „ $Fe_2Cl_6$.

I. Eis (*AB*).

| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| 0° | 0 | ∞ |
| — 10 | 1,00 | 100 |
| — 20,5 | 1,64 | 61 |
| — 27,5 | 1,90 | 52,6 |
| — 40 | 2,37 | 42,2 |
| — 55 | 2,75 | 36,4 |

II. $Fe_2Cl_6.12H_2O$ (*BCD*).

| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| —55° | 2,75 | 36,4 |
| —41 | 2,81 | 35,6 |
| —27 | 2,98 | 33,6 |
| 0 | 4,13 | 24,2 |
| 10 | 4,54 | 22,0 |
| 20 | 5,10 | 19,6 |
| 30 | 5,93 | 16,9 |
| 35 | 6,78 | 14,8 |
| 36,5 | 7,93 | 12,6 |
| 37 | 8,33 | 12,0 |
| 36 | 9,29 | 10,8 |
| 33 | 10,45 | 9,57 |
| 30 | 11,20 | 8,92 |
| 27,4 | 12,15 | 8,23 |
| 20 | 12,83 | 7,80 |
| 10 | 13,20 | 7,57 |
| 8 | 13,70 | 7,30 |

III. $Fe_2Cl_6.7H_2O$ (*DEF*).

| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| 20° | 11,35 | 8,81 |
| 27,4 | 12,15 | 8,23 |
| 32 | 13,55 | 7,38 |
| 32,5 | 14,29 | 7,00 |
| 30 | 15,12 | 6,61 |
| 25 | 15,54 | 6,47 |

IV. $Fe_2Cl_6.5H_2O$ (*FGH*).

| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| 12° | 12,87 | 7,77 |
| 20 | 13,95 | 7,17 |
| 27 | 14,85 | 6,73 |
| 30 | 15,12 | 6,61 |
| 35 | 15,64 | 6,40 |
| 50 | 17,50 | 5,71 |
| 55 | 19,15 | 5,22 |
| 56 | 20,00 | 5,00 |
| 55 | 20,32 | 4,92 |

V. $Fe_2Cl_6.4H_2O$ (*HJK*).

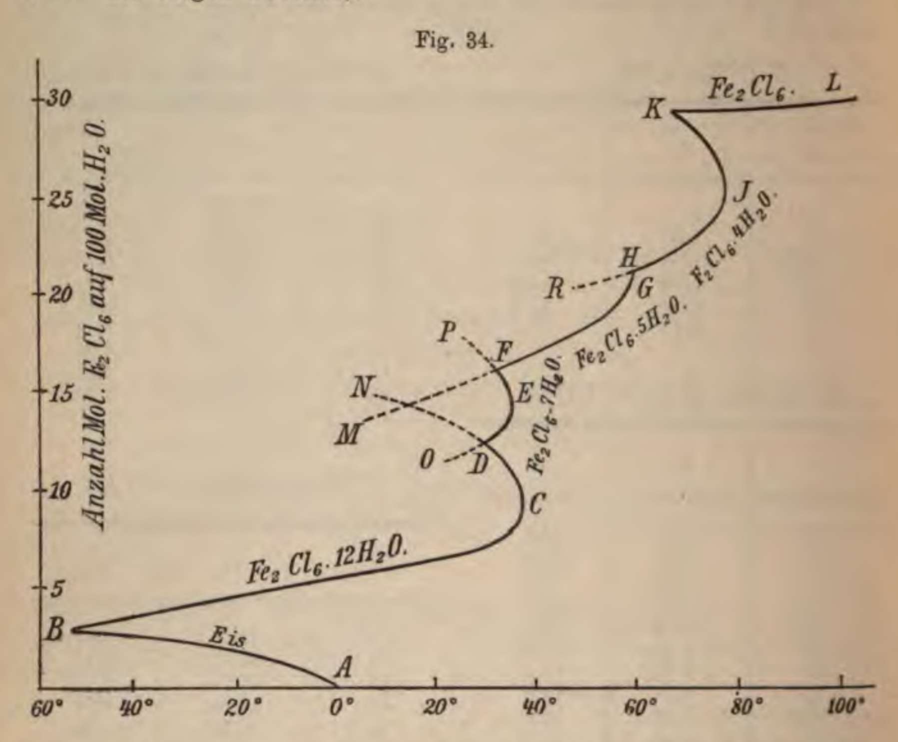
| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| 50° | 19,96 | 5,01 |
| 55 | 20,32 | 4,92 |
| 60 | 20,70 | 4,88 |
| 69 | 21,53 | 4,64 |
| 72,5 | 23,35 | 4,28 |
| 73,5 | 25,00 | 4,00 |
| 72,5 | 26,15 | 3,82 |
| 70 | 27,90 | 3,58 |
| 66 | 29,20 | 3,43 |

VI. $Fe_2Cl_6$-Anhydrid (*KL*).

| $t$ | $n'$ | $n''$ |
|---|---|---|
| 66° | 29,20 | 3,43 |
| 70 | 29,42 | 3,40 |
| 75 | 28,92 | 3,46 |
| 80 | 29,20 | 3,43 |
| 100 | 29,75 | 3,33 |

Zur Veranschaulichung wollen wir uns nach dem Vorgange von Roozeboom einer etwas anderen graphischen Darstellung bedienen, als in den vorangehenden Fällen. Da für uns die Koncentration der Lösungen hervorragendes Interesse besitzt, so tragen wir als Abscisse die Temperaturen (in gewöhnlicher Zählung) und als Ordinate die Zusammensetzung auf, ausgedrückt in Molekülen $Fe_2Cl_6$ pro 100 $H_2O$ ($= n'$ der obigen Tabellen).

Fig. 34.




Vorstehendes Diagramm giebt eine gute Uebersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse. Gehen wir von dem Gleichgewicht Wasser + Eis aus und fügen Eisenchlorid hinzu, so resultirt die Kurve *AB* (Tab. I), d. h. die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch Zusatz des Salzes. Bei ca. — 55° ist der Sättigungspunkt des Hydrats von 12 $H_2O$ erreicht, *B* entspricht also dem Punkte, wo sich das sogenannte Kryohydrat (S. 459), d. h. ein mechanisches Gemenge von Eis und festem Salz, ausscheidet. Weiterer Zusatz von Eisenchlorid lässt das Eis verschwinden, wir gelangen auf die Kurve *BC*, die Löslichkeitskurve des Hydrats mit 12 $H_2O$. Bei 37° ist die Koncentration der gesättigten Lösung gleich der des festen Hydrats geworden, bei dieser Temperatur erstarrt eine Lösung von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$ glattauf zum festen Hydrat oder verwandelt sich das feste Hydrat glattauf in eine homogene Flüssigkeit; 37° ist also der Schmelzpunkt des Hydrats. Setzt man zum geschmolzenen Hydrat wasserfreies Eisenchlorid, so gelangt man auf die Kurve *CDN*; die

beiden Aeste, die von $C$ ausgehen, lassen sich auffassen als die Kurven, die der durch Zusatz von $H_2O$ ($CB$) oder von $Fe_2Cl_6$ ($CDN$) erzeugten Gefrierpunktserniedrigung jenes Hydrates entsprechen. Unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Hydrates sind also zwei gesättigte Lösungen darstellbar, deren eine mehr, deren andere weniger Wasser enthält, als das mit der Lösung im Gleichgewichte befindliche Hydrat; auf diese merkwürdige Erscheinung werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Ganz ähnlich sind die Kurven für das Hydrat mit $7 H_2O$ ($DEF$), mit $5 H_2O$ ($FGH$) und mit $4 H_2O$ ($HJK$); bei $K$ schliesst sich die fast geradlinig verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Eisenchlorids an; die Schmelzpunkte dieser Hydrate liegen also bei $E$ (32,5°), $G$ (56°) und $J$ (73,5°).

Die Kurvenstücke $DN$, $FM$, $DO$, $FP$, $HR$ entsprechen labilen Zuständen; im Schnittpunkte $B$ sind Eis und das wasserreichste Hydrat, in $D$, $F$, $H$ je die benachbarten Hydrate, in $K$ schliesslich wasserärmstes Hydrat und wasserfreies Salz mit einander im Gleichgewicht; die Zusammensetzung der Lösungen liegt in allen diesen Punkten zwischen derjenigen der beiden festen Körper, weil daselbst stets der zweite Ast der Löslichkeitskurve des höheren mit dem ersten Aste des nächstniedrigeren Hydrats zusammenstossen. Die bezeichneten Punkte liegen bei —55°, 27,4°, 30°, 55°, 66° und es sind dies gleichzeitig die Temperaturen, bei denen die Lösungen zu Gemischen der beiden Hydrate erstarren.

Um eine anschauliche Uebersicht über die obwaltenden Verhältnisse zu erhalten, denke man sich Koncentration und Temperatur einer Eisenchloridlösung durch einen Punkt gegeben, der rechts des durch die Kurvenstücke $ABCDEFGHJKL$ abgegrenzten Gebiets liegt; durch Abkühlung durchläuft die Lösung zuerst eine horizontale Linie gleichbleibender Zusammensetzung und wird bei einer bestimmten Temperatur eines der Kurvenstücke, z. B. $FGH$, schneiden. Uebersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des festen Körpers erfolgen, zu dem das Kurvenstück gehört, also z. B. von $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$; bei weiterer Abkühlung wird die Kurve nach niedrigen Temperaturen hin durchlaufen, bis man ihren Endpunkt erreicht, wo noch ein zweiter fester Körper auftritt und völlige Erstarrung erfolgt. Hätte die Lösung genau die Zusammensetzung eines Hydrats, so würde sie bei seiner Schmelztemperatur, hätte sie die einem der Schnittpunkte der Kurven zweier benachbarter Hydrate entsprechende Zusammensetzung, so würde sie bei diesen Temperaturpunkten vollständig erstarren [1]. — Ein merkwürdiges Verhalten würde man beim Verdunsten einer Eisenchloridlösung beobachten, am auffallendsten zwischen 30° und 32°; daselbst würde eine verdünnte Lösung durch Wasserentziehung zuerst eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$,

[1] Diese beiden Fälle sind gute Beispiele für die zwei S. 126 von uns unterschiedenen Arten (eutektischer und dystektischer) Gemische.

nachher verfliessen, dann eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$, nochmals zerfliessen und zum dritten Male eintrocknen zu $Fe_2Cl_6 . 5H_2O$ und die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen entspricht stabilen Zuständen. Dies äusserst sonderbare Verhalten würde wohl ganz unerklärlich sein, wenn es nicht eine nothwendige Folge der durch die Kurvenzeichnung Fig. 34 geforderten Verhältnisse wäre.

Wie aus den Kurvenästen $BCD$, $DEF$ u. s. w. folgt, giebt es innerhalb gewisser Temperaturintervalle zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die mit dem festen Hydrat im Gleichgewichte sind; davon enthält immer die eine mehr Wasser, die andere weniger Wasser als das feste Hydrat. Die zweite Art gesättigter Lösungen wurde von Roozeboom gelegentlich einer Untersuchung [1] über die Hydrate des Calciumchlorids aufgedeckt; es sei noch besonders betont, dass beide gesättigte Lösungen durchaus stabile und nicht etwa übersättigte sind. Uebersättigung tritt erst ein bei einer Lösung, die zu einem links der Kurvenstücke $ABCDEFGHJKL$ liegenden Punkte gehört; durch Eintragung eines Stückchens des betreffenden festen Hydrats wird ihre Uebersättigung aufgehoben, wobei je nach Umständen ihr Gehalt an Eisenchlorid sich verringert oder vergrössert, je nachdem sich eine gesättigte Lösung der ersten oder der zweiten Kategorie herstellt.

Ich habe diese spezielle Untersuchung aus dem Grunde so ausführlich besprochen, weil ihr meiner Meinung nach hoher methodischer Werth beizulegen ist. Von den Hydraten des Eisenchlorids war vor Roozeboom nur das höchste sicher und ein zweites nur unvollständig bekannt; erst die systematische Untersuchung der Gleichgewichte führte mit Nothwendigkeit zur Entdeckung der übrigen Hydrate. Als Roozeboom die Löslichkeitskurve des $5H_2O$-Hydrats untersuchte, stiess er auf gewisse Unregelmässigkeiten, die ihn die Existenz eines neuen Hydrats vermuthen liessen und zur Entdeckung von $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ führten; der stabile Theil seiner Löslichkeitskurve erstreckt sich nur über $DEF$, d. h. von 27,4° bis 32,5° und von 30° bis 32,5°. Ohne eine derartig systematische Untersuchung hätte dies Hydrat kaum aufgefunden werden können. Der prinzipielle Fortschritt, der hierin gegenüber der gewöhnlichen anorganischen Forschung zu erblicken ist, welche meistens die Entdeckung derartiger neuer Stoffe einem glücklichen Spiele des Zufalls zu verdanken hat, liegt wohl auf der Hand; oder sollte Jemand es in Abrede stellen, dass ein Nomadenstamm, der die Früchte des Landes nimmt, wie er sie findet, auf einer niedrigeren Stufe der Kultur sich befindet als ein ackerbauendes Volk, das der Natur durch rationelle Bewirthschaftung ihre Erzeugnisse abzwingt?

Mit ähnlicher Gründlichkeit sind von Roozeboom noch eine Anzahl anderer Gleichgewichtszustände, die sich aus zwei Molekülgattungen aufbauen lassen, nämlich aus $H_2O$ und $Cl_2$, $H_2O$ und $Br_2$,

[1] Zeitschr. physik. Chem. **4.** 31 (1889).

$H_2O$ und HBr, $H_2O$ und HCl, $NH_3$ und $NH_4Br$ [1]), ferner von Stortenbecker [2]) diejenigen von Cl und J untersucht worden.

**Systeme, die aus drei Molekülgattungen aufgebaut sind.** Die Untersuchung derartiger Systeme wird natürlich sehr viel komplizirter, indem die Mannigfaltigkeit der vollständigen Gleichgewichte bereits einen ausserordentlich hohen Grad erreicht. Demgemäss ist ihre experimentelle Durchforschung noch ziemlich lückenhaft; eingehender untersucht wurden bisher nur die aus $CuCl_2$, KCl und $H_2O$ [3]), sowie die aus $PbJ_2$, KJ und $H_2O$ [4]) aufgebauten Systeme; ferner die Gleichgewichte, die sich beim Zusammenbringen von $K_2SO_4$, $MgSO_4$ und $H_2O$ herstellen [5]), sowie diejenigen zwischen $FeCl_3$, HCl und $H_2O$ [6]). Eine Besprechung der interessanten, aber schon recht verwickelten Verhältnisse, auf die man dabei gestossen ist, muss hier unterbleiben, doch sei noch auf die Darstellung van't Hoff's in der schon wiederholt citirten, kürzlich erschienenen „chemischen Dynamik" verwiesen. Bei aus vier Molekülgattungen aufgebauten Systemen werden die Verhältnisse schon überaus komplizirt; vgl. darüber die Untersuchung von Löwenherz [7]) über Systeme aus $MgSO_4$, $K_2SO_4$, KCl und $H_2O$ oder das soeben erwähnte Werk von van't Hoff.

Es ist zu beachten, dass die Phasenregel nichts anderes liefert, als ein Schema, dem sich die vollständigen heterogenen Gleichgewichte unterordnen müssen, und welches demgemäss jedem Forscher auf diesem Gebiete geläufig sein muss, gerade so wie etwa der analytische Chemiker nie vergessen darf, dass bei Ausführung seiner analytischen Operationen das Gesetz von der Erhaltung der Masse gewahrt bleiben muss. Wenn aber B. Roozeboom, in leicht begreiflicher Ueberschätzung der Bedeutung der Phasenregel, die ihn bei seinen schönen Experimentaluntersuchungen geleitet hat, nunmehr erklärt (Journ. of phys. chemistry **1.** 559, 1897), dass ein besserer Gesichtspunkt als die Phasenregel von Gibbs für die Gleichgewichte in heterogenen Systemen nicht vorhanden sei, so stellt er eine für die Forschung ebenso irreführende Behauptung auf, wie wenn ein analytischer Chemiker erklären wollte, es gäbe für ihn keinen besseren Gesichtspunkt, als das Gesetz von der Erhaltung der Masse; obenein ist die Behauptung Roozeboom's noch insofern bedenklich, als für die meisten und wichtigsten heterogenen Gleichgewichte, nämlich die unvollständigen, die Phasenregel ja gar nichts aussagt. Aber auch abgesehen hiervon darf die Forschung sich nie ein zu bescheidenes Ziel stellen, und die Chemie würde fast zu einer Trivialität degradirt werden, wenn man nach dem Ausspruche Roozeboom's sich richten wollte. Die Molekulartheorien, die Thermodynamik unvollständiger Gleichgewichte und vor allem das Gesetz der chemischen Massenwirkung sind denn doch Gesichtspunkte von ungeheuer viel weittragenderer Bedeutung und viel tieferem Gehalt, als sie das Schema der Phasenregel zu bieten vermag, so nützlich und nothwendig letztere der chemischen Forschung bisweilen (S. 578) sein kann. — Roozeboom stellt die obigen Behauptungen gelegentlich der Besprechung eines Buches „The Phase rule" von

---

[1]) Zusammengestellt Zeitschr. physik. Chem. **2.** 449 (1888).
[2]) Ibid. **3.** 11 (1889).
[3]) Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Chem. **5.** 97 (1890), **9.** 641 (1892).
[4]) Schreinemakers, ibid. **9.** 57 (1892).
[5]) Van der Heide, ibid. **12.** 416 (1893).
[6]) Roozeboom u. Schreinemakers, ibid. **15.** 588 (1894).
[7]) Ibid. **13.** 459 (1894) und **23.** 95 (1897).

Bancroft (Ithaka und Leipzig 1897) auf, das eine Kompilation der bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete enthält, und von dem er sagt, dass „die Chemiker jetzt mit Erstaunen werden sehen können, zu welcher bedeutsamen Entwicklung dieser Zweig ihrer Wissenschaft gelangt und welch vorzüglicher Führer die Phasenregel ist", während Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. **23.** 706, 1897) wohl ungleich richtiger bemerkt, „dass kein Leser ohne Gefühl der Ermüdung die 248 Seiten des Buches wird durchlesen können". — Verwiesen sei noch auf die gute knappe Darstellung „Die Phasenregel und ihre Anwendungen" von W. Meyerhoffer (Leipzig und Wien 1893).

**Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts.** Wenn wir ein vollständiges Gleichgewicht eine Grenzkurve (S. 567) überschreiten lassen, so verschwindet eine Phase und eine neue tritt dafür auf; in der Grenzkurve selber sind diese beiden Phasen mit den übrigen koexistent. Bezeichnet $Q$ die Wärmemenge, die bei dem Uebergang absorbirt wird, $V_0$ die gleichzeitige Volumzunahme des Systems und $A$ die maximale äussere Arbeit, welche das System in Folge der bezeichneten Veränderung erleidet, so liefert der zweite Hauptsatz die Gleichung (S. 23)

$$Q = T\frac{dA}{dT}.$$

$Q$ sowohl wie $A$ beziehen sich auf eine bestimmte Volumänderung $V_0$ des Systems (z. B. Volumzunahme um 1 ccm); bezeichnen wir mit $p$ den Druck an dem Punkte der Grenzkurve, woselbst der Uebergang erfolgt, so wird

$$A = V_0 p \text{ und } dA = V_0 dp$$

und wir finden

$$Q = T\frac{dp}{dT}V_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\text{I})$$

Diese Gleichung enthält alles, was der zweite Hauptsatz für ein im vollständigen Gleichgewichte befindliches chemisches System zu lehren vermag; selbstverständlich sind die für die Verdampfung (S. 61), für die Sublimation (S. 74) und für den Schmelzprozess (S. 72) abgeleiteten thermodynamischen Formeln spezielle Fälle der Gleichung (I), weil eben, wie S. 434 ff. ausführlich gezeigt, das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Aggregatzuständen den vollständigen beizuzählen ist. Da wir an den soeben citirten Stellen des ersten Buches bereits wichtige Anwendungen der Gleichung (I) kennen gelernt haben und ihre Handhabung auch bei komplizirteren Fällen keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so mag hier von der Besprechung weiterer spezieller Anwendungen Abstand genommen werden, umsomehr, als wir mit obiger Gleichung doch noch werden öfters zu operiren haben.

Gleichung (I) liefert einfache Resultate, wenn sie auf die Ueberschreitung der Grenzkurven in nächster Nähe ihres Schnittpunktes, d. h. des Uebergangspunktes, angewandt wird. Denken wir uns das System um den Uebergangspunkt in einem sehr kleinen Kreise herumgeführt, so werden sämmtliche $n$ Grenzkurven überschritten, und wir erhalten $n$ Gleichungen der Form I

$$Q = T\frac{dp}{dT}V_0 \text{ oder } TV_0 = \frac{dT}{dp}Q.$$

Addiren wir die $n$ Gleichungen, so folgt

$$\Sigma Q = \Sigma T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ und } \Sigma T V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q;$$

nun ist $\Sigma Q$ die beim Umkreisen des Uebergangspunktes in Summa entwickelte Wärme und demgemäss gleich Null, wie bei jedem reversiblen isothermen Kreisprozess (S. 20); dasselbe gilt von $\Sigma V_0$, weil das System zum ursprünglichen Volum zurückkehrt, und natürlich auch von $\Sigma T V_0$, weil $T$ sich nur unendlich wenig während des Umkreisens ändert. Somit finden wir

$$\Sigma \frac{dp}{dT} V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q = 0;$$

dies sind die Beziehungen, welche zwischen den Werthen der trigonometrischen Tangenten der Winkel, mit welchen die Grenzkurven in ihren gemeinschaftlichen Schnittpunkt einmünden, und den latenten Wärmen einerseits und den Volumänderungen andrerseits bestehen müssen, die man beim Ersatz einer Phase durch eine andere wahrnimmt.

Wegen einer Anzahl weiterer allgemeiner Beziehungen, welche die Thermodynamik für die einzelnen Faktoren des vollständigen Gleichgewichts fordert, verweise ich auf die Untersuchungen von Riecke (Zeitschr. physik. Chem. **6.** 268. 411, 1890).

**Kondensirte Systeme.** Obwohl ebenso wie die bisher besprochenen Fälle den allgemeinen Gesetzen des vollständigen chemischen Gleichgewichts unterworfen, bieten doch die von van't Hoff[1]) als „kondensirte Systeme“ bezeichneten Komplexe gewisse Eigenartigkeiten, die eine besondere Besprechung rechtfertigen; es sind dies inhomogene Systeme, deren einzelne reagirende Komponenten sämmtlich in flüssigem oder festem Zustande, nicht in gasförmigem Zustande, zugegen sind. Das einfachste Prototyp derartiger Reaktionen ist das Schmelzen eines festen Körpers; der Gleichgewichtszustand, um welchen es sich hier handelt und der in der Koexistenz des festen Körpers und seines geschmolzenen Produktes besteht, ist ein vollständiger, weil es bei einer bestimmten Temperatur nur einen Druck giebt, unter welchem beide Phasen des Systems neben einander beständig sind; mit der Temperatur ändert sich dieser Druck, und zwar in einer aus der Thomson'schen Formel mit Hülfe der Volumänderung beim Schmelzen und der damit verbundenen Wärmeabsorption berechenbaren Weise (S. 72). Der Temperaturpunkt, bei dem beide Phasen unter Atmosphärendruck koexistent sind, heisst der Schmelzpunkt des festen Körpers.

Im Gegensatz zu den Reaktionen, woselbst eine gasförmige Phase entsteht oder verschwindet, ist bei den kondensirten Systemen die durch die Umwandlung erzeugte Volumänderung relativ sehr klein und demgemäss der Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtstemperatur nach Gleichung (I) (S. 580) nur ein sehr geringfügiger; so ändert sich der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur relativ wenig mit dem äusseren Druck. Hierin allein haben wir die charakteristi-

[1]) Études de dyn. chim. S. 139.

sche Eigenthümlichkeit der Reaktionen von kondensirten Systemen zu erblicken, die sie in einen, jedoch rein quantitativen Gegensatz zu den Reaktionen stellt, wo Stoffe sich verflüchtigen.

Es ist daher meistens praktisch gleichgültig, ob wir die kondensirten Systeme bei Atmosphärendruck oder bei nicht allzusehr davon verschiedenen Drucken studiren, und noch viel weniger ist auf die geringfügigen Schwankungen des ersteren zu achten.

Die Temperatur, bei welcher alle Phasen des kondensirten Systems neben einander existiren können, bezeichnen wir als Umwandlungstemperatur; unterhalb dieser geht also die Reaktion vollständig (d. h. bis zum völligen Aufbrauch mindestens einer Phase) in dem einen, oberhalb im entgegengesetzten Sinne vor sich. Die Umwandlungstemperaturen der S. 570 und 576 besprochenen Systeme finden wir also, wenn wir auf denjenigen Grenzkurven, die das Bereich von lauter flüssigen oder festen Phasen scheiden, den zum Atmosphärendruck gehörigen Temperaturpunkt aufsuchen; übrigens liegen sie, wie wir weiter unten noch ausführlicher darlegen werden, fast stets in allernächster Nähe des Schnittpunktes der Grenzkurven, d. h. des Uebergangspunktes.

Lassen wir in einem kondensirten Systeme die Umwandlung nur wenig unterhalb der Umwandlungstemperatur sich im einen Sinne vollziehen, erwärmen hierauf bis nur wenig über die Umwandlungstemperatur, so dass nunmehr die Reaktion im entgegengesetzten Sinne sich abspielt, so befindet sich nach Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur das System wieder im anfänglichen Zustande; die beiden entgegengesetzten Umwandlungen vollzogen sich von selbst, sind also im Stande, einzeln eine gewisse äussere (übrigens geringfügige) Arbeit zu leisten. Es muss daher bei diesem Kreisprozesse Wärme von höherer auf tiefere Temperatur gesunken sein, d. h. es muss die Umwandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeentwicklung, oberhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeabsorption sich abspielen, oder es muss das bei höherer Temperatur beständige aus dem bei tieferer Temperatur beständigen Systeme sich unter Wärmeabsorption bilden.

Bekanntlich bedarf es stets einer Temperatursteigerung, um eine feste Substanz zu schmelzen; diese Erfahrung bedingt mit Nothwendigkeit, dass es zum Schmelzen einer Wärmezufuhr bedarf.

**Allotrope Umwandlung.** Ein wichtiges Beispiel eines kondensirten Systemes ist das Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen des gleichen Stoffes. Wohl studirt ist die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel. Unter Atmosphärendruck sind diese beiden Phasen bei 95,6° im Gleichgewicht; wird der Druck konstant erhalten, so geht oberhalb dieser Temperatur der rhombische Schwefel in den monoklinen, unterhalb derselben umgekehrt der monokline in den rhombischen über, und zwar verläuft beide Mal die Reaktion ohne Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen und demgemäss

vollständig, wie es bei allen derartigen Reaktionen der Fall ist. Die Umwandlungstemperatur, welche also dem Schmelzpunkte vollkommen analog ist, variirt mit dem äusseren Druck und zwar, wie aus den Betrachtungen des vorstehenden Abschnittes sofort ersichtlich, in einer durch die gleiche (Thomson'sche) Formel gegebenen Weise, welche über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äusseren Druck Aufschluss giebt.

Bezeichnen also $dT$ die der Druckzunahme $dp$ entsprechende Erhöhung der Umwandlungstemperatur, $\sigma$ und $\tau$ die spezifischen Volumina von monoklinem und rhombischem Schwefel bei der Umwandlungstemperatur $T$ (in absoluter Zählung), $r$ die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbirte Wärme in cal., so wird nach S. 72

$$\frac{dT}{dp} = 24{,}25 \frac{T(\sigma - \tau)}{1000\, r}$$

und da

$$T = 273 + 95{,}6^{0}, \quad \sigma - \tau = 0{,}0126 \text{ ccm}, \quad r = 2{,}52 \text{ cal.},$$

so wird

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}045^{0},$$

d. h. die Umwandlungstemperatur muss durch Erhöhung des äusseren Druckes pro Atmosphäre um 0,045° steigen. Die von Reicher[1]) ausgeführte experimentelle Prüfung dieser theoretischen Vorhersagung bestätigte sie sogar quantitativ, indem die beobachtete Erhöhung der Umwandlungstemperatur ca. 0,05° betrug. Aehnlich gelangte man in einer sehr grossen Anzahl analoger Fälle immer zu dem gleichen Ergebniss, dass es für zwei Modifikationen eines dimorphen Körpers regelmässig eine dem Schmelzpunkte analoge Temperatur giebt, unterhalb deren (bei Atmosphärendruck) nur die eine, oberhalb deren nur die andere dem Gleichgewichtszustande entspricht, und dass demnach beim Ueberschreiten dieser Temperatur eine totale Umwandlung der einen Modifikation in die andere erfolgt[2]). Von van't Hoff ist diese Gesetzmässigkeit als „Unverträglichkeit kondensirter Systeme" bezeichnet worden.

Wenn der Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperatur allotroper Modifikationen also auch nur ein geringfügiger ist, so besteht er doch in allen Fällen und kann sehr bedeutend werden, wenn es sich um die Mitwirkung enormer Drucke handelt. Dieser Punkt ist von grosser Wichtigkeit für die Mineralogie; unter dem ungeheuren Druck erkaltenden Gesteins konnten Modifikationen entstehen, deren Darstellung im Laboratorium bisher nicht gelang, weil man die Bedingungen ihrer Bildung noch nicht herzustellen vermochte.

Uebrigens wird das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 8. 593 (1884).

[2]) Andere hierhergehörige Beispiele s. O. Lehmann, Molekularphysik I. Leipzig 1888.

allotropen Formen einer Substanz häufig durch die Trägheit der Umwandlung unmöglich gemacht; so wissen wir kaum Sicheres darüber, welche von den Modifikationen des Kohlenstoffs die stabilere ist, wo die Umwandlungstemperatur liegt u. s. w. Auch der Schluss, dass Diamant bei höherer Temperatur beständiger sein müsste als Graphit, weil er sich nach S. 547 aus Graphit unter Wärmeabsorption bilden würde, ist nicht zwingend, weil wegen der Verschiedenheit der spezifischen Wärme beider Modifikationen die Umwandlungswärme sich mit der Temperatur ändert und daher die Umwandlungswärme bei der Umwandlungstemperatur, auf die es allein ankommt, sogar dem Vorzeichen nach von der auf gewöhnliche Temperatur bezüglichen verschieden sein könnte[1]).

**Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze.** Zu den weiteren hierher gehörigen Erscheinungen, die im Gegensatz zu den obigen mehr physikalischer Natur bereits ins chemische Gebiet hineinfallen, gehört die sogenannte Schmelzung krystallwasserhaltiger Salze. Dass man es hier nicht mit einer einfachen Schmelzung, nämlich einer glatten Verwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit, zu thun hat, beweist der Umstand, dass die Schmelzung häufig von einer Ausscheidung eines krystallwasserärmeren Salzes begleitet ist. So entsteht bei der Verflüssigung des Glaubersalzes ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) neben dem flüssigen Produkte (an Glaubersalz gesättigter wässeriger Lösung) auch das feste anhydrische Salz $SO_4Na_2$. Man ersieht sofort, dass es sich hier um ein „vollständiges Gleichgewicht“ handelt; denn bei der Verflüssigung des Glaubersalzes z. B. haben wir 3 Phasen: $SO_4Na_2 . 10H_2O$ (fest), $SO_4Na_2$ (fest), $H_2O + xSO_4Na_2$ (gesättigte Lösung) zu unterscheiden, und da wir zum Aufbau aller drei Phasen mindestens zweier Molekülgattungen, $H_2O$ und $Na_2SO_4$, bedürfen, so muss nach der Phasenregel einem gegebenen Drucke eine und nur eine Temperatur entsprechen, bei welcher die drei Phasen neben einander beständig sind. Unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion

$$SO_4Na_2 . 10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 + 10H_2O$$

vollständig im Sinne von rechts nach links, oberhalb vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich. Die dem Atmosphärendrucke entsprechende Temperatur (33°) nennen wir auch hier „Umwandlungstemperatur“. Sie ändert sich übrigens wegen der geringen Volumänderungen, die mit der Reaktion verbunden sind, nur wenig mit dem äusseren Druck.

**Bildung von Doppelsalzen.** Es haben sich ferner[2]) eine Anzahl Umwandlungstemperaturen bei kondensirten Systemen nachweisen lassen, welche aus vier Phasen bestehen und die sich nach der Phasenregel

[1]) Ueber die Bildung des Diamants vgl. das hochinteressante Werk von Moissan, Der elektrische Ofen, Berlin 1897 (deutsch von Zettel).

[2]) van't Hoff und van Deventer, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 170 (1887).

demgemäss aus mindestens drei Molekülgattungen aufbauen lassen. Eine derartige Reaktion ist die Doppelsalzbildung, z. B. die Bildung des Blödits (Astrakanit, Symonyit), $(SO_4)_2Na_2Mg.4H_2O$, aus den Sulfaten des Natriums und Magnesiums, die nach der Gleichung

$$SO_4Na_2.10H_2O + SO_4Mg.7H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2Na_2Mg.4H_2O + 13H_2O$$

vor sich geht. Die vier im Gleichgewichte koexistirenden Phasen sind gebildet durch die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung. Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei 21,5°; oberhalb sind nur die rechts, unterhalb nur die links in der Reaktionsgleichung vorkommenden Phasen existenzfähig, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht. Mischt man unterhalb 21,5° feingepulverten Blödit mit Wasser in obigem Verhältnisse, so erstarrt der anfangs dünne Brei in kurzer Frist zu einem vollkommen trockenen festen Gemenge der beiden Sulfate; oberhalb 21,5° findet dies nicht statt. Mischt man umgekehrt die beiden Sulfate des Natriums und Magnesiums in molekularen Verhältnissen zu einem feinen Pulver, so tritt oberhalb 21,5° nach kürzerer oder längerer Zeit Bröditbildung ein, während das frei gewordene Wasser eine theilweise Verflüssigung desselben veranlasst: unterhalb 21,5° bleibt das Gemenge unverändert. Als eine weitere Komplikation ist hier übrigens die Verflüssigung des Glaubersalzes zu beachten, die, wie oben besprochen, ohne Gegenwart fremder Salze bei 33° erfolgt, hier aber in Folge der Gegenwart des Magnesiumsulfats im molekularen Verhältniss eine Depression von ca. 7° erleidet, ähnlich wie der Schmelzpunkt des Wassers durch Gegenwart gelöster Salze heruntergedrückt wird.

Vollkommen analog liegen die Verhältnisse bei der Bildung des traubensauren Natriumammoniums, eines Doppelsalzes, welches oberhalb 27° sich durch Zusammenreiben eines trockenen Gemisches von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium herstellen lässt, unterhalb dieser Temperatur aber nicht. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind auch hier vier Phasen, nämlich die drei festen Salze und ihre gesättigte Lösung, koexistent. Bei jeder anderen Temperatur geht die Reaktion

$$2C_4O_6H_4NaNH_4.4H_2O \rightleftarrows (C_4O_6H_4NaNH_4)_2.2H_2O + 6H_2O$$

vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Wenn man also nach der S. 325 beschriebenen Methode eine Spaltung eines optisch inaktiven Gemisches der Rechts- und Linksverbindung vornehmen will, so ist es unumgänglich nothwendig, auf der richtigen Seite der Umwandlungstemperatur zu operiren (in obigem Falle z. B. unterhalb derselben).

Die Bildung von Calciumkupferacetat $(CaCu(Ac)_4.8H_2O)$ aus den beiden Einzelsalzen $(Ca(Ac)_2.H_2O$ und $Cu(Ac)_2.H_2O)$ und der entsprechenden Menge Wasser, nämlich $6H_2O$, bietet insofern Eigenthümlichkeiten[1]), dass sie bei niederen Temperaturen wohl, nicht aber ober-

[1]) Reicher, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 221 (1887).

halb 76° vor sich geht, dass also beim Ueberschreiten dieser Temperatur das Doppelsalz zersetzt wird, anstatt sich wie die bisher besprochenen zu bilden, und dass ferner die durch die Temperaturerhöhung veranlasste Spaltung des Doppelsalzes von einer sehr bedeutenden Kontraktion und deutlich sichtbaren Farbänderung begleitet ist, indem das Doppelsalz blau, das Kupferacetat grün und das Calciumacetat farblos ist.

Von Meyerhoffer[1]) sind ferner die Bildungen des Kuprikaliumchlorids ($CuCl_2KCl$) und Kupribikaliumchlorids ($CuCl_2 2KCl . 2H_2O$) eingehend untersucht worden. Die Umwandlungstemperaturen der beiden Reaktionen

$$CuCl_2 2KCl 2H_2O \rightleftharpoons CuCl_2KCl + KCl + 2H_2O$$
$$CuCl_2 2KCl 2H_2O + CuCl_2 2H_2O \rightleftharpoons 2CuCl_2KCl + 4H_2O$$

ergaben sich zu 92 bezw. 55°; unterhalb derselben sind nur die links, oberhalb nur die rechts stehenden Systeme existenzfähig. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind in beiden Fällen vier verschiedene Phasen koexistent, zu deren Aufbau wir in beiden Fällen dreier Molekülgattungen ($H_2O$, $KCl$, $CuCl_2$) bedürfen. Die links stehenden Systeme unterscheiden sich durch die Gegenwart eines Moleküls Kuprichlorid; der Umstand, dass hierdurch die Umwandlung des Kupribikaliumchlorids um 37° heruntergedrückt ist, erinnert wiederum an die Depression des Schmelzpunktes eines Lösungsmittels durch fremden Zusatz[2]).

**Doppelte Umsetzung fester Salze.** Schliesslich sind auch einige kondensirte Systeme bekannt, wo im Gleichgewichte fünf Phasen koexistiren und demgemäss es vier Molekülgattungen bedarf, um sie einzeln aufbauen zu können. Dies ist der Fall bei der doppelten Umsetzung fester Salze, wie z. B. bei der Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zum Doppelsalze Natriummagnesiumsulfat (Blödit) und Magnesiumchlorid, welche im Sinne der Gleichung

$$2NaCl + 2SO_4Mg . 7H_2O \rightleftharpoons (SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O + MgCl_2 . 6H_2O + 4H_2O$$

vor sich geht. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 31°; mischt man unterhalb derselben fein gepulverten Blödit mit Magnesiumchlorid und Wasser in obigem Verhältniss, so erstarrt der anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trockenen festen Masse, die aus Kochsalz und Magnesiumsulfat besteht, während er oberhalb 31° ungeändert bleibt, und umgekehrt verwandelt sich ein äquimolekulares Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat nur oberhalb 31° in Blödit und Magnesiumchlorid unter theilweiser, durch die Wasserabscheidung bedingter Verflüssigung der Masse. In der Umwandlungstemperatur selber sind also fünf, aus den vier festen Salzen und ihrer gesättigten Lösung ge-

[1]) Ibid. **3.** 336 (1889) u. **5.** 97 (1890).

[2]) Wegen einer Reihe weiterer Beispiele vgl. die S. 449 erwähnte Monographie van't Hoff's.

bildete Phasen neben einander beständig. Genau entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Reaktion

$$SO_4Na_2 . 10 H_2O + 2 KCl \rightleftarrows SO_4K_2 + 2 NaCl + 10 H_2O,$$

deren Umwandlungstemperatur bei 3,7° liegt[1]).

**Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur.** Wir haben bei allen obigen kondensirten Systemen den Fall vor uns gehabt, dass $n$ Molekülgattungen in $n + 1$ Phasen reagirten, dass dieselben also in einem vollständigen Gleichgewichte sich befanden. Wir können nun aber in allen Fällen noch eine neue Phase dem System uns zugefügt denken, nämlich die gasförmige, indem wir das System unter seinem Dampfdrucke, anstatt unter Atmosphärendruck, uns stehend denken. Hierdurch wird natürlich die Umwandlungstemperatur verschoben werden, aber diese Verschiebung ist ja in Folge ihrer geringen Abhängigkeit vom äusseren Drucke, in welcher wir eben die hervorstechende Eigenthümlichkeit der kondensirten Systeme erblickten, nur eine relativ geringe und wohl selten auch nur nach Zehntelgraden zählende. Unter diesen Umständen haben wir ein System von $n + 2$ Phasen vor uns, zu dessen Aufbau wir nur $n$ Molekülgattungen bedürfen; der Punkt, in welchem die $n + 2$ Phasen koexistiren, ist also ein „Uebergangspunkt" in dem S. 565 definirten Sinne und zwar ein $(n + 2)$-facher.

Der Dampfraum über den $n$-Systemen wird erfüllt sein von den Dämpfen, die jede der festen oder flüssigen Phasen entsendet, und wenn auch der Dampfdruck einzelner, z. B. der festen wasserfreien Salze, ein äusserst geringer ist, so wird er doch nicht absolut Null sein, sondern einen, wenn auch nur minimalen, Beitrag zur Gesammtspannung liefern. Betrachten wir nun einerseits die links, andererseits die rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Phasen, die also in einander überführbar sind, so folgt aus dem Umstande, dass sie unter den betreffenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes neben einander beständig sind, mit Nothwendigkeit, dass bei der Gleichgewichtstemperatur der von den beiden Gruppen von Phasen gesondert ausgesandte Dampf gleiche Zusammensetzung und Dichte hat. Es müssen sich also die Dampfdruckkurven der beiden in einander überführbaren Systeme, z. B. des Eises und Wassers, des rhombischen und monoklinen Schwefels, des Glaubersalzes und der an $SO_4Na_2 . H_2O$ gesättigten wässerigen Lösung u. s. w. im Uebergangspunkte und somit annähernd auch in der sehr nahe gelegenen Umwandlungstemperatur schneiden — eine Folgerung, die sich in allen bisher untersuchten Fällen auf das beste bewährt hat. Häufig ist es nun möglich, beide Systeme gesondert oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo also einmal das eine, das andere Mal das andere im labilen Zustande sich befindet, auf ihren Dampfdruck zu untersuchen. Dann muss offenbar die Dampf-

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. physik. Chem. **3.** 482 (1889).

spannung des stabilen Systems die kleinere, die des labilen die grössere sein, und in der That haben die Messungen auch das Resultat ergeben, dass, während vor der Umwandlungstemperatur das stabile System den kleineren Dampfdruck zeigte, oberhalb derselben umgekehrt das gleiche, nun labil gewordene System den grösseren Dampfdruck aufwies.

Eine analoge Folgerung ergiebt sich für die Löslichkeit der beiden Gruppen von Phasen, die im Sinne der betreffenden Reaktionsgleichung in einander überführbar sind. Behandeln wir beide bei der Umwandlungstemperatur mit irgend einem (chemisch nicht einwirkenden) Lösungsmittel, so müssen zwei Lösungen gleicher Zusammensetzung und Koncentration entstehen; andernfalls würde, wenn wir die beiden Lösungen mit einander kommuniziren liessen, ein Ausgleich der Unterschiede der Zusammensetzung vermöge Diffusion stattfinden, während dort, wo die beiden Gruppen von Phasen mit ihren beiden, mit einander in Verbindung gesetzten Lösungen in Berührung sind, die Koncentration durch erneute Auflösung oder Auskrystallisation immer erhalten bliebe, und ein derartiger Prozess würde nothwendig zum Verschwinden einer oder mehrerer Phasen führen, was unmöglich ist, da sie doch thatsächlich im Gleichgewichte sind. Auch diese Folgerung ist von van't Hoff und seinen Schülern in einer grossen Anzahl Fälle experimentell bestätigt worden. So kam z. B. einer gesättigten wässerigen Blöditlösung bei der Umwandlungstemperatur ($21{,}5^0$) die gleiche Koncentration zu wie einer an dem Gemische von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat gesättigten Lösung; vorher besass das Gemisch der beiden Sulfate als stabiles System die kleinere, der Blödit als das labile System die grössere Löslichkeit. Es hat also die Lösung des instabilen Systems den Charakter einer übersättigten Lösung, wie auch thatsächlich bei Berührung mit den Bestandtheilen des anderen Systems Krystallisation erfolgt. Oberhalb des Uebergangspunktes tauschen die beiden Systeme ihre Rollen und im Uebergangspunkte selber schneiden sich die Löslichkeitskurven.

**Bestimmung der Umwandlungstemperatur.** Eine obere und eine untere Grenze für die Umwandlungstemperatur ist in den meisten Fällen leicht zu erhalten, indem man zwei Temperaturpunkte aufsucht, bei denen die Reaktion einmal in der einen, das andere Mal in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht. Eine genauere Bestimmung ist aber auf diesem Wege wegen der häufig stattfindenden Verzögerungen der Reaktion in den seltensten Fällen zu erzielen; doch kann man zu diesem Ende fast immer mittels einer der nachstehenden, von van't Hoff ersonnenen Methoden gelangen, die zum Theil an die der Schmelzpunktsbestimmungen (S. 317) erinnern.

1. Der Umstand, dass die Umwandlung der einen Gruppe kondensirter Systeme in die andere immer mit einer mehr oder weniger grossen Volumveränderung verbunden ist, lässt sich in folgender Weise verwenden. Man füllt die Bestandtheile der einen Gruppe innig ge-

mischt in ein Dilatometer, welches im übrigen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Oel) gefüllt ist; mit ganz allmählich zu vollziehender Aenderung der Temperatur des Wasserbades, in welches das Hohlgefäss des Dilatometers eintaucht, variirt das Oelniveau in der herausragenden Kapillare stetig, und nur in unmittelbarer Nähe der Umwandlungstemperatur zeigt sich eine plötzliche, durch die vollzogene Umwandlung hervorgerufene, und im Vergleich zu den sonstigen stetigen Aenderungen sehr bedeutende Verschiebung des Oelniveaus. Um das Eintreten der Reaktion zu befördern und das Verharren des Systems im labilen Zustande möglichst zu verhüten, erweist es sich häufig als vortheilhaft, von den Produkten der Umwandlung anfänglich ein wenig beizumengen.

2. Der Umstand, dass die Umwandlung stets von Entwicklung oder Absorption von Wärme begleitet ist, kann zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in ähnlicher Weise dienen, wie die Wärmeentwicklung beim Gefrieren eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ermöglicht. Dasjenige System, welches unter Wärmeentwicklung in das andere übergeht, wird unterkühlt; tritt dann die Reaktion ein, so steigt die Temperatur bis zur Umwandlungstemperatur, die man an einem eingesenkten Thermometer abliest.

3. Man bestimmt die Dampfdruckkurven oder die Löslichkeitskurven der beiden Systeme und sucht ihren Schnittpunkt auf, welcher der gesuchten Temperatur entspricht. Zur Messung der geringen Dampfdruckunterschiede, um welche es sich hier handelt, bedient man sich passend des Differentialtensimeters[1]). So ergab sich bei Ermittlung der Umwandlungstemperatur der Systeme

$$SO_4Na_2 . 10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 + 10H_2O$$

die Gleichheit der Dampftensionen bei 32,5—32,6°, während sich aus Loewel's Löslichkeitsbestimmungen der beiden festen Salze

| Temperatur | Lösungen von | |
|---|---|---|
| | $SO_4Na_2$ | $SO_4Na_2 . 10H_2O$ |
| 31,84° | 40 | 50,37 |
| 32,78° | 50,76 | 49,71 |

durch Interpolation die Gleichheit der Löslichkeiten bei 32,65° ergiebt. Beide Temperaturen stimmen unter einander ausgezeichnet, und mit dem direkt bestimmten sogenannten Schmelzpunkte (33°) hinreichend überein.

[1]) Bremer, Zeitschr. physik. Chem. **1.** 424; Frowein, ibid. **1.** 10 (1887).

III. Kapitel.

# Thermochemie III. Temperatur und unvollständiges Gleichgewicht.

**Thermodynamik des unvollständigen Gleichgewichts.** Während der Einfluss der Temperatur bei einem vollständigen Gleichgewichte immer derart ist, dass bei konstant erhaltenem Drucke die geringste Aenderung der Temperatur genügt, um eine der Phasen zum gänzlichen Verschwinden zu bringen, also eine durchgreifende Umgestaltung des Systems erzeugt, hat die gleiche Aenderung eine ganz andere Wirkung beim unvollständigen Gleichgewicht; eine sehr kleine Temperaturänderung erzeugt hier stets nur eine sehr geringfügige Aenderung des Gleichgewichts, indem sich das Massenverhältniss der reagirenden Bestandtheile durch Verschiebung des Gleichgewichts in einem oder anderem Sinne immer so ändert, dass die geringfügige Aenderung, die der Reaktionskoefficient durch eine kleine Temperaturänderung erfährt, gerade kompensirt wird.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn man bei konstanter Temperatur den äusseren Druck nur wenig ändert; im ersten Falle beobachtet man dann wiederum den völligen Aufbrauch einer Phase, im zweiten eine nur sehr geringfügige Verschiebung des Gleichgewichts.

Bezeichnen wir mit $\frac{\partial p}{\partial T} dT$ die Aenderung, die der Druck eines Reaktionsgemisches durch die Temperatursteigerung $dT$ bei konstant erhaltenem Volumen erfährt, mit $\frac{\partial Q}{\partial V} dV$ die Wärmeabsorption, die stattfindet, wenn man bei konstanter Temperatur das Volumen des Reaktionsgemisches um $dV$ vergrössert, so gilt nach S. 26

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Die Gleichung (II), von der die Gleichung (I) S. 580 ein spezieller Fall ist, zu dem wir gelangen, wenn $Q$ und $V$ einander proportional sind, ist anwendbar sowohl auf ein gasförmiges System, wie auf eine Lösung, wenn man in ersterem Falle den Gleichgewichtsdruck $p$ mittels eines gewöhnlichen Manometers, im letzteren mittels einer osmotischen Vorrichtung misst; sie behält ihre Anwendbarkeit auch dann, wenn die Gase oder die gelösten Stoffe im Zustande beliebig starker Koncentration[1]) reagiren und beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht theilnehmen. Man überzeugt sich auch leicht, dass man durch Anwendung obiger Formel auf das Gleichgewicht zwischen Lösung und ihrem

[1]) Vgl. z. B. van Deventer und van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. **9.** 43 (1891).

Dampfe zu der Kirchhoff'schen Gleichung gelangt, die wir auf einem prinzipiell nicht verschiedenen Wege S. 117 abgeleitet haben.

Allein gerade wegen ihrer Allgemeinheit wird Gleichung (II) unhandlich, so dass der Wunsch nach einer bequemeren Fassung rege wird; eine solche ergiebt sich, wenn wir wiederum, wie bei Behandlung des unvollständigen Gleichgewichts im vorigen Buche, den Fall ins Auge fassen, dass die Phasen variabler Zusammensetzung des Systems entweder gasförmige von nicht zu hohem Drucke, oder Lösungen von nicht zu hoher Koncentration sind.

**Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore.** Es ist van't Hoff gelungen, die Gleichungen, welche sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die obigen speziellen chemischen Vorgänge ergeben, auf eine sehr einfache Form zu bringen. Für ein chemisches System, das aus einer Phase variabler Zusammensetzung (Gasgemisch oder verdünnter Lösung) und beliebig vielen Phasen konstanter Zusammensetzung besteht, gilt, wenn es sich um eine nach dem Schema

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots$$

verlaufende Reaktion handelt, worin $a_1$, $a_2 \ldots a_1'$, $a_2' \ldots$ mit den Molekülzahlen $\nu_1$, $\nu_2 \ldots \nu_1'$ $\nu_2' \ldots$ reagirende feste Körper bedeuten, nach dem Gesetze der Massenwirkung die Gleichung (S. 402)

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} \, c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} \, c_2^{n_2} \ldots}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(III)}$$

worin $c_1$, $c_2 \ldots c_1'$, $c_2' \ldots$ die Koncentrationen der Molekülgattungen $A_1$, $A_2 \ldots A_1'$, $A_2'$ bedeuten.

Der Gleichgewichtskoefficient $K$ ist bei gegebener Temperatur konstant, d. h. unabhängig von dem Massenverhältniss der reagirenden Stoffe; seine Aenderung mit der Temperatur ist es, welche durch die von van't Hoff aufgestellte Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{d\,ln\,K}{d\,T} = -\frac{q}{R\,T^2};$$

hierin bedeutet $ln$, wie immer, den natürlichen Logarithmus, $q$ die Wärmetönung der Reaktion, gemessen bei der absoluten Temperatur $T$, und $R$ die Gaskonstante (S. 43). Diese Gleichung, die im folgenden Abschnitt bewiesen werden wird, ist von höchster Wichtigkeit und vielseitiger Anwendung, wie wir im Folgenden sehen werden, und es muss derjenige, welcher tiefer in die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie eindringen will, durchaus mit ihrer Bedeutung und Handhabung vertraut sein.

Während die Gleichung von Guldberg und Waage

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} \, c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} \, c_2^{n_2} \ldots}$$

den Einfluss von Koncentrationsänderungen bei konstant gehaltener Temperatur kennen lehrt, unterrichtet uns die van't Hoff'sche Gleichung

$$\frac{d\,ln K}{d T} = -\frac{q}{R T^2}$$

über den Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand eines Systems bei konstant gehaltenem Volumen; ich schlage daher vor, jene als Gleichung der Reaktionsisotherme und diese entsprechend als Gleichung der Reaktionsisochore zu bezeichnen.

Letztere ist eine Differentialgleichung; ihr Integral ergiebt sich zu

$$ln K = \frac{q}{R T} + B,$$

worin $B$ eine Integrationskonstante vorstellt.

Beträgt der Werth von $K$ bei den Temperaturen $T_1$ und $T_2$, bezw. $K_1$ und $K_2$, so ergiebt sich

$$ln K_1 = \frac{q}{R T_1} + B$$

$$ln K_2 = \frac{q}{R T_2} + B$$

und durch Subtraktion

$$ln K_2 - ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Bei Ausführung der Integration war aber vorausgesetzt, dass $q$ sich mit der Temperatur nicht ändert, was in Wirklichkeit nur annähernd erfüllt ist. Wenn aber die Aenderungen nur klein sind und die Temperatur $T_1$ und $T_2$ einander nicht zu fern liegen, so wird obige Gleichung durchaus brauchbar sein und einen der Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ entsprechenden Werth von $q$ liefern.

**Ableitung der Reaktionsisotherme.** Die Gleichung der Reaktionsisotherme, die wir als den allgemeinen Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung anzusehen haben, lässt sich, wie bereits S. 401 dargelegt, durch kinetische Betrachtungen mindestens sehr wahrscheinlich machen. Eine überaus reichhaltige Erfahrung berechtigt uns ferner, wie wir es im dritten Buche eingehend gezeigt haben, das Gesetz der Massenwirkung als eine experimentell wohlbegründete Thatsache anzusehen. Trotz alledem wird bei der fundamentalen Wichtigkeit jenes chemischen Grundgesetzes eine nähere Untersuchung der Frage nicht überflüssig sein, wie sich die Forderungen der Thermodynamik zu ihm stellen.

Wir wollen mit van't Hoff folgenden Vorgang betrachten. Gegeben sei ein im Gleichgewichte befindliches, gasförmiges oder eine verdünnte Lösung bildendes System, das ausserdem mit beliebigen festen

Stoffen in Berührung sei. Die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, verlaufe nach dem oben (S. 591) charakterisirten Schema

$$\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu_1' a_1' + \nu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' + \ldots;$$

die Koncentrationen der Molekülgattungen $A$ bezeichnen wir mit $c$ (versehen mit den entsprechenden Indices). Gegeben ferner seien die sämmtlichen Molekülgattungen im freien Zustande, und zwar diejenigen $a_1, a_2 \ldots a_1', a_2'$ im festen Zustande, wie sie ja auch am Gleichgewicht theilnehmen, diejenigen $A_1, A_2 \ldots A_1', A_2'$ aber in den Koncentrationen $C$ (ebenfalls versehen mit den entsprechenden Indices, wie $A$) entweder als Gas, wenn die Phase variabler Zusammensetzung des betrachteten Systems gasförmig ist, oder gelöst in dem betreffenden Lösungsmittel, wenn sie eine Lösung bildet. Wir denken uns nun je $\nu_1, \nu_2, \ldots$ und $n_1, n_2; \ldots$ Moleküle der auf der linken Seite der Gleichung befindlichen Substanzen in das Gemisch hineinbefördert und gleichzeitig je $\nu_1', \nu_2', \ldots$ und $n_1', n_2'; \ldots$ Moleküle der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen dem Reaktionsgemische entzogen; und zwar wollen wir uns diesen Prozess so geleitet denken, dass das Reaktionsgemisch unverändert seine Zusammensetzung beibehält, dass wir also in jedem Augenblick die äquivalente Menge von Molekülen $A$ hinein-, wie von Molekülen $A'$ herausbefördern, so dass im Reaktionsgemisch der Umsatz von links nach rechts sich fortwährend vollzieht, ohne dass seine Koncentrationsverhältnisse eine merkliche Aenderung erfahren.

Auf diesem Wege ist es offenbar möglich, die Reaktion isotherm und reversibel zu leiten; es fragt sich, ob wir die damit verbundenen Arbeitsleistungen zu berechnen vermögen.

Es wird einfacher sein, zunächst ein spezielles Beispiel zu betrachten, z. B. die Bildung des Wasserdampfs nach der Gleichung

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Die reagirenden Molekülgattungen mögen im Gleichgewicht die Koncentrationen $c_1$, $c_2$, $c_1'$ besitzen, und gegeben seien sie im freien Zustande in den Koncentrationen $C_1$, $C_2$, $C_1'$.

Wir betrachten zuerst die Aufgabe, die Arbeit zu berechnen, die bei der Ueberführung eines Mols eines Gases aus einem Raum, in dem seine Koncentration $C$ ist, in einen Raum, in dem sie $c$ ist, gewonnen wird, und zwar nehmen wir der Einfachheit willen die beiden Räume so gross an, dass durch Entziehung oder Zuführung eines Mols die Koncentrationen nicht merklich geändert werden. Ist Druck und Volumen in beiden Räumen $P$, $V$ bezw. $p$, $v$, so wird das Mol zunächst dem Raum I entzogen, wobei die Arbeit $PV$ gewonnen wird; hierauf vom Volumen $V$ auf das Volumen $v$ ausgedehnt, welcher Vorgang nach S. 56 die äussere Arbeit $RTln\,\frac{v}{V}$ leistet, und schliesslich unter dem konstanten Druck $p$ dem Raume II beigemengt, wozu es der Arbeit $pv$ bedarf; somit wird die gesuchte Arbeitsgrösse

$$PV + RT ln \frac{v}{V} - pv,$$

oder da

$$PV = pv,$$

einfach

$$RT ln \frac{v}{V} = RT ln \frac{C}{c},$$

weil ja $V : v = c : C$ ist.

Bei der Ueberführung von $n$ Molen erhalten wir natürlich die Arbeit

$$nRT ln \frac{C}{c}.$$

Nunmehr können wir sofort die Arbeit berechnen, die in Maximo gewonnen werden kann, wenn Wasserstoff und Sauerstoff von den Koncentrationen $C_1$ und $C_2$ isotherm und reversibel übergeführt werden in Wasserdampf von der Koncentration $C_1'$. Wenn zwei Mole $H_2$ aus dem Raum, wo seine Koncentration $C_1$ beträgt in den Raum, wo seine Koncentration $c_1$ beträgt und Gleichgewicht zwischen sämmtlichen reagirenden Molekülgattungen herrscht, übergeführt werden, so gewinnen wir die Arbeit $2RT ln \frac{C_1}{c_1}$, für ein Mol $O_2$ die Arbeit $RT ln \frac{C_2}{c_2}$, und um gleichzeitig den sich bildenden Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, bedarf es der Arbeit $2RT ln \frac{C_1'}{c_1'}$. Wir finden somit für die bei dem Prozess zu gewinnende Arbeit

$$A = 2RT ln \frac{C_1}{c_1} + RT ln \frac{C_2}{c_2} - 2RT ln \frac{C_1'}{c_1'}$$

oder

$$A = RT ln \frac{C_1^2 C_2}{C_1'^2} + RT ln \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}.$$

Diese maximale Arbeit muss nun aber unabhängig von der Natur des Reaktionsgemisches sein, das ja nur die Rolle eines Zwischenkörpers spielt, der während der Reaktion keine sichtbare Veränderung erfährt. Dies ist aber nur möglich, wenn bei konstanter Temperatur der Ausdruck

$$RT ln \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2} \text{ und somit auch } \frac{c_1'^2}{c_1^2 c_2}$$

konstant ist; dies ist aber nichts anderes, als das **Gesetz der chemischen Massenwirkung**.

Die Behandlung des Falles, dass eine Reaktion nach dem obigen ganz allgemeinen Schema sich abspielt, bietet nunmehr nicht die geringste Schwierigkeit. Wir haben, wie im obigen speziellen Falle, die Arbeit zu berechnen, die bei der Hineinbeförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen in das Reaktionsgemisch und bei der Herausbeförderung der auf der rechten

Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen aus dem Reaktionsgemisch gewonnen wird, wenn wir, wie vorher beschrieben, den Prozess isotherm und reversibel leiten. Die Arbeit bei der Hinein- wie Herausbeförderung der Molekülgattungen $a$ und $a'$, die sämmtlich in festem Zustande zugegen sind, ist natürlich gleich Null; die bei der Hineinbeförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekülgattungen gewonnene Arbeit beträgt

$$n_1 RTln \frac{C_1}{c_1} + n_2 RTln \frac{C_2}{c_2} + \ldots;$$

bei der Herausbeförderung der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Molekülgattungen beträgt die entsprechende Arbeit

$$-\left(n_1' RTln \frac{C_1'}{c_1'} + n_2' RTln \frac{C_2'}{c_2'} + \ldots\right).$$

Wir finden also in Summa

$$A = RTln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \ldots} + RTln \frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots};$$

Da $A$ nicht von der Natur des Reaktionsgemisches abhängen kann, so muss

$$K = \frac{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots}{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots}$$

konstant sein, d. h. wir haben nunmehr das Gesetz der chemischen Massenwirkung in der allgemeinen Form.

Wählen wir die Koncentrationen $C_1$, $C_2 \ldots C_1'$, $C_2' \ldots$ sämmtlich gleich eins, so wird einfach

$$A = RTln K;$$

die Konstante $K$ erlaubt also sehr einfach die maximale Arbeit eines chemischen Prozesses zu berechnen.

Vorausgesetzt, dass der oben beschriebene Vorgang in allen Fällen realisirbar ist, beansprucht der obige Beweis strenge Gültigkeit, d. h. das Gesetz der chemischen Massenwirkung ist eine nothwendige Folgerung aus der Thermodynamik. Wir werden die Realisirbarkeit nicht bezweifeln dürfen in den Fällen, wo sowohl auf der linken, als auf der rechten Seite mehrere Molekülgattungen sich befinden. Ist dies nicht der Fall, handelt es sich also um eine Dissociation, so entsteht das Bedenken, dass die betreffende Molekülgattung sich dem Reaktionsgemische gar nicht rein entziehen lässt, sondern sich alsbald dissociirt, dass also, wenn wir z. B einem Gemische von Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid und freiem Chlor die erstgenannte Molekülgattung entziehen wollten, sie sich unmittelbar dissociirte. Ueber dies Bedenken hilft uns aber die Bemerkung hinweg, dass wir die betreffende Molekülgattung nur schnell genug dem Reaktionsgemische zu entziehen und in einen Zustand zu bringen brauchen, in welchem die Dissociation nicht mehr stattfindet, z. B. in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nicht dissociirendes Lösungsmittel, wodurch der beschriebene Vorgang in einer für das Endresultat gänzlich belanglosen Weise modifizirt wird. Giebt man nur die Möglichkeit zu, dass man schnell genug zu operiren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisirbar, und wir finden das Gesetz der Massenwirkung als ein strenges Postulat der Thermodynamik.

Die maximale Arbeit $A$ ist nun aber nicht nur unabhängig von den Koncentrationsverhältnissen, sondern auch von der ganzen Natur des Reaktionsgemisches, z. B. auch von der Natur des Lösungsmittels, in welchem sich das Gleichgewicht für die betrachtete Reaktion hergestellt hat. Durch einfache Ueberlegungen findet man so leicht, dass, wenn man die Gleichgewichtskonstante $K$ für eine einzige Phase und die Theilungskoefficienten der reagirenden Molekülgattungen gegenüber einer beliebigen anderen Phase kennt, man auch den Gleichgewichtszustand in dieser Phase anzugeben vermag. Auch dies Resultat haben wir bereits S. 463 auf ganz anderen Wegen gewonnen.

Befindet sich unter den reagirenden Molekülgattungen das Lösungsmittel, so ergiebt sich (S. 115), dass es zur Ueberführung von $n$ Molekülen desselben der Arbeit

$$n \ln \frac{c}{c_0}$$

bedarf, worin $c$ und $c_0$ die Koncentrationen des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur für das mit den reagirenden Stoffen versetzte und für das reine Lösungsmittel bedeuten; $c_0$ ist bei gegebener Temperatur konstant, woraus folgt, dass das Lösungsmittel mit der aktiven Masse $c$ eintritt, d. h. wir dürfen die aktive Masse des Lösungsmittels proportional der Koncentration des von ihm entsandten Dampfes setzen, wodurch der S. 430 mitgetheilte Satz bewiesen ist. Dies Resultat wäre durch kinetische Betrachtungen nicht zu erhalten gewesen und ist auch erst von mir auf diesem Wege gefunden worden. Die Thermodynamik vermag uns also hierin weiter zu führen, und es sei betont, dass bei der Behandlung koncentrirter Reaktionsgemische sie allein gegenwärtig die theoretische Führung zu übernehmen im Stande ist; wären wir im Besitze von Regeln über die Dampfdrucke beliebig koncentrirter Gemische, so würden wir die Reaktionen solcher Systeme mit der gleichen Vollständigkeit behandeln können, wie diejenigen verdünnter Lösungen.

Um schliesslich den Fall der elektrolytischen Dissociation noch kurz vom Standpunkte der Thermodynamik zu betrachten, so folgt die Kap. IV vorigen Buches durchgeführte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit Nothwendigkeit aus dem rein experimentellen Ergebniss, dass es zur Kompression eines in $n$ Ionen dissociirten Elektrolyten der $n$-fachen Arbeit bedarf, wie bei einem nicht dissociirten Stoffe.

**Ableitung der Reaktionsisochore.** Die Gleichung der Reaktionsisochore ergiebt sich nunmehr unmittelbar durch Anwendung der Fundamentalgleichung S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf den S. 595 betrachteten Vorgang; wir fanden die maximale Arbeit $A$

$$A = RT \ln K; \frac{dA}{dT} = R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT},$$

und für die Abnahme der Gesammtenergie $U$ haben wir die Wärmetönung $q$ des chemischen Prozesses einzusetzen

$$U = q,$$

wobei wir, wie früher (S. 542), unter $q$ die Wärme verstehen, die entwickelt wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äusserer Arbeit verläuft. Somit folgt

$$RT\ln K - q = RT\ln K + RT^2 \frac{d\ln K}{dT}$$

oder vereinfacht

$$q = - RT^2 \frac{d\ln K}{dT};$$

dies ist aber die Gleichung der Reaktionsisochore. Es sei noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass, wie aus der Ableitung der Gleichung der Reaktionsisochore zweifellos sich ergiebt, mit den Koncentrationen und nicht mit den Partialdrucken der einzelnen Molekülgattungen zu rechnen ist. Bei Anwendung der Gleichung der Reaktionsisotherme war es gleichgültig, ob wir mit der einen oder der anderen Grösse rechneten (S. 406); bei Anwendung der Reaktionsisochore ist dies aber nicht der Fall.

Im Folgenden wollen wir eine Anzahl Anwendungen der integrirten Form (S. 592) obiger Gleichung

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

machen; drücken wir die Wärmetönung $q$, wie immer, im kalorischen Maasse aus, so beträgt $R$ 1,991. Rechnen wir mit gewöhnlichen Logarithmen anstatt mit natürlichen, so wird schliesslich

$$q = - \frac{4{,}584\,(\log K_2 - \log K_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal.}$$

**Verdampfung.** Für das Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe hatten wir die Beziehung

$$K = c = \frac{p}{RT},$$

d. h. jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Koncentration des gesättigten Dampfes; bezeichnen wir die zwei (wenig verschiedenen) Temperaturen $T_1$ und $T_2$ entsprechenden Werthe des Dampfdrucks mit $p_1$ und $p_2$, so erhalten wir aus obigen Gleichungen

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = - \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen, welche Regnault für Wasser fand,

$$\begin{array}{ll} T_1 = 273^0 & p_1 = 4{,}54\ \text{mm} \\ T_2 = 273 + 11{,}54^0 & p_2 = 10{,}02\ \text{mm} \end{array}\ \text{ergiebt sich}\ q = -10050,$$

während die molekulare Verdampfungswärme $\lambda$ bei 5,77° zu 10854 gefunden wurde; subtrahiren wir die äussere Arbeit $2\,T = 558$, so folgt

$$q = -10296$$

in genügender Uebereinstimmung mit obigem Werthe.

Wir haben früher (S. 63) gefunden

$$\lambda = RT^2 \frac{d\ln p}{dT}.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit derjenigen, zu welcher Anwendung der Reaktionsisochoren hinführt, nämlich

$$-q = R T^2 \frac{d\, ln \frac{p}{T}}{d T}$$

so ergiebt sich im Einklange mit Obigem

$$\lambda + q = R T^2 \frac{d\, ln\, T}{d T} = R T.$$

**Dissociation fester Stoffe.** Die Sublimationswärme eines festen Stoffes ist aus seiner Dampfspannung bei zwei Temperaturen in genau der gleichen Weise zu berechnen wie die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; wir wollen uns demgemäss hier nur noch mit dem Fall beschäftigen, dass die Sublimation mit gleichzeitiger Dissociation vor sich geht. Wenn der feste Stoff sich in $n_1$ Moleküle des Stoffes $A_1$, $n_2$ Moleküle des Stoffes $A_2$ ... spaltet, und wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgattungen $p_1$, $p_2$ ... betragen, so ist (S. 440)

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots = \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots}{T^{n_1 + n_2 + \ldots}}.$$

Wenn in dem mit dem festen Körper in Berührung befindlichen Dampfraume die Zersetzungsprodukte in dem Mengenverhältnisse zugegen sind, in welchem sie bei der Reaktion entstehen, so wird

$$p_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots},\quad p_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots},$$

indem wir mit $P$ den Gesammtdruck (Dissociationsspannung) der Gase bezeichnen. Beträgt derselbe für die beiden Temperaturen $T_1$ und $T_2$ bezw. $P_1$ und $P_2$, so berechnet sich leicht

$$ln K_1 - ln K_2 = (n_1 + n_2 + \ldots)\left(ln \frac{P_2}{T_2} - ln \frac{P_1}{T_1}\right) = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Bei der Dissociation des Ammoniumsulfhydrats

$$NH_5S = NH_3 + H_2S$$

ist $n_1 = 1$ und $n_2 = 1$; somit wird

$$ln \frac{P_1}{T_1} - ln \frac{P_2}{T_2} = \frac{q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$$\begin{matrix} T_1 = 273 + \phantom{0}9{,}5 & P_1 = 175 \text{ mm} \\ T_2 = 273 + 25{,}1 & P_2 = 501 \text{ mm} \end{matrix} \quad \text{folgt } q = -21450 \text{ cal.}$$

Die thermochemischen Messungen lieferten für die molekulare Sublimationswärme des Ammoniumhydrosulfids 22800; subtrahiren wir den Betrag der äusseren Arbeit $4\, T = 1160$, so folgt $q$ beob. $= -21640$ cal.[1].

[1] van't Hoff, Études S. 139.

Des historischen Interesses willen sei darauf hingewiesen, dass durch eine der obigen vollkommen analoge Rechnung Horstmann[1]) 1869 die Sublimationswärme des Salmiaks theoretisch ermittelte und so zum ersten Male den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Vorgänge anwandte, dessen eminente Fruchtbarkeit gerade auf diesem Gebiete durch die Forschungen Horstmann's und seiner Nachfolger in ein deutliches Licht gerückt worden ist.

Natürlich kann die gleiche Rechnung auch für die Dissociation krystallwasserhaltiger Verbindungen durchgeführt und so die Bindungswärme des Krystallwassers aus der Aenderung der Dissociationsspannung mit der Temperatur theoretisch berechnet werden, worauf bereits Horstmann aufmerksam machte und was mit Erfolg Frowein[2]) durchgeführt hat; die Kurve der Dissociationstension des Calciumkarbonats[3]) ferner erlaubt die Berechnung der Bildungswärme dieses Stoffes aus Kohlensäure und Calciumoxyd u. s. w.

**Auflösung fester Stoffe.** Die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung in einem beliebigen Lösungsmittel und der Verdampfung zeigt sich auch darin, dass man nach der gleichen Formel die Lösungswärme aus der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur berechnen kann, mittels welcher wir soeben aus der Aenderung der Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur die Verdampfungswärme fanden. Da jedem Stoffe bei gegebener Temperatur einem bestimmten Lösungsmittel gegenüber eine bestimmte Löslichkeit zukommt, so haben wir einfach

$$K = c,$$

wenn $c$ die Koncentration der bei der Temperatur $T$ gesättigten Lösung bedeutet. Besitzt $c$ bei $T_1$ und $T_2$ die Werthe $c_1$ und $c_2$, so ergiebt sich für die bei der Auflösung absorbirte Wärme $q$, d. h. den negativen Werth der Lösungswärme (S. 552) eines Mols des gelösten Stoffes

$$ln c_1 - ln_2 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser berechnete van't Hoff[4])

$$\begin{matrix} c_1 = 2{,}88 \; T_1 = 273^0 \\ c_2 = 4{,}22 \; T_2 = 273 + 8{,}5^0 \end{matrix} \; q = -6900,$$

während die direkte Messung Berthelot's — 6700 ergab. Die Werthe der Löslichkeit bedeuten Gewichtsprozente. Unter Mol des gelösten Stoffes versteht man natürlich diejenige Menge, welche bei gleichem Volum und gleicher Temperatur denselben (osmotischen) Druck ausübt, wie ein Mol eines idealen Gases, und es setzt demgemäss die An-

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **2.** 137 (1869); ausführlicher **14.** 1242 (1881).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **1.** 5 (1887).
[3]) Le Chatelier l. c. S. 98.
[4]) Lois de l'équilibre etc. S. 37 (1885).

wendbarkeit obiger Formel die Kenntniss des Molekularzustand dem betreffenden Lösungsmittel voraus. In dem betrachteten spez Falle besitzt Bernsteinsäure, die nur sehr wenig elektrolytisch diss ist, normale Molekulargrösse. Umgekehrt kann man natürlich aus dem Vergleich der beobachteten mit der berechneten Lösungsw einen Schluss auf die Molekulargrösse der Substanz in dem betreff Lösungsmittel ziehen. Die Korrektion wegen Leistung äusserer A wie sie an der Verdampfungswärme $\lambda$ (s. o.) anzubringen war, k bei der Lösungswärme in Wegfall, weil mit der Auflösung fester S keine in Betracht kommende äussere Arbeit verbunden ist. (Vgl. S. 145, wo jedoch $Q$ die Auflösungswärme unter dem osmoti Drucke der gesättigten Lösung bedeutete, die sich von $q$ um die äu Arbeit, nämlich $2\,T$, unterscheidet.)

**Dissociation fester Stoffe bei der Auflösung.** Dieser Fa natürlich genau in der gleichen Weise zu behandeln, wie derjenig Dissociation fester Stoffe bei der Verdampfung (S. 598). Als Be betrachten wir die Auflösung von Silberchlorid

$$AgCl = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl}.$$

Ist die Löslichkeit dieses Stoffes bei $T_1$ und $T_2$ bezw. $c_1$ und $c$ ergiebt sich

$$ln c_1 - ln c_2 = \frac{q}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

F. Kohlrausch und F. Rose[1]) haben die Leitfähigkeit vo Chlorsilber gesättigten wässerigen Lösungen bei einer Reihe Tem turen bestimmt und geben für die daraus berechnete Löslichkei Formel

$$c_t = c_{18}\,[1 + 0.049\,(t - 18) + 0.00089\,(t - 18)^2],$$

die oberhalb 18° ihre Beobachtungen gut wiedergiebt. Wir verwe hier daher passender die nicht integrirte Formel:

$$q = -\,2\,R\,T^2\,\frac{d ln c}{dT};$$

darin ist

$$\frac{d ln c}{dT} = \frac{0{,}049 + 2\,.\,0{,}00089\,(t - 18)}{1 + 0{,}049\,(t - 18) + 0{,}00089\,(t - 18)^2};$$

berechnen wir diesen Ausdruck für 22°, so folgt $q = -\,16\,000$, wäh wir S. 561 — 15 800 fanden. Die Uebereinstimmung ist vorzüglic $c_{18}$ beträgt $1{,}05 \times 10^{-5}\,\frac{\text{g-Aequivalente}}{\text{Liter}}$.

**Auflösung von Gasen.** Für die Gase ist

$$K = \frac{c'}{c},$$

---

1) Wied. Ann. **50.** 136 (1893).

wenn $c$ die Konzentration im Gaszustande, $c'$ diejenige in der Lösung bezeichnet (Gesetz von Henry); bezeichnen wir mit $\alpha$ den Bunsenschen Absorptionskoefficienten, so wird (S. 450)

$$K = \alpha \frac{T}{273}$$

und somit

$$q = RT^2 \frac{d\,ln\,K}{dT} = \frac{RT^2}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} + RT.$$

Die Lösungswärme $Q$ beträgt

$$Q = RT - q$$

und es wird mit Kirchhoff (1858)

$$Q = -\frac{RT^2}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}.$$

Für Kohlensäure fanden Naccari und Pagliani[1])

$$\alpha = 1{,}5062 - 0{,}03651\, t + 0{,}000292\, t^2,$$

woraus sich für $t = 20$, d. h. $T = 273 + 20$, $Q = 4820$ berechnet, während Thomsen (S. 552) 5880 durch direkte Messung fand. Vermuthlich sind die Messungen des Absorptionskoefficienten für diese Berechnung nicht genau genug; die älteren Messungen Bunsen's sind z. B. für diesen Zweck gänzlich unbrauchbar.

**Dissociation gasförmiger Stoffe.** Wenn eine Molekülgattung $A$, sei es als Gas oder in verdünnter Lösung, nach der allgemeinen Reaktionsgleichung der Dissociation zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots,$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$Kc = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots,$$

worin $c$, $c_1$, $c_2 \ldots$ die Konzentrationen von $A$, $A_1$, $A_2 \ldots$ bezeichnen; sind die Dissociationsprodukte in äquivalentem Verhältniss zugegen und bedeutet $x$ den Dissociationskoefficienten, so wird, wenn ein g-Mol. das Volumen $v$ erfüllt,

$$c = \frac{1 - x}{v},\ c_1 = \frac{n_1 x}{v},\ c_2 = \frac{n_2 x}{v} \ldots,$$

und somit

$$K = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \ldots x^{n_1 + n_2 + \ldots}}{(1 - x)\, v^{n_1 + n_2 + \ldots - 1}}.$$

Wenn das betrachtete Mol bei den Temperaturen $T_1$ und $T_2$ die Volumina $v_1$ und $v_2$ erfüllt und zum Bruchtheile $x_1$ und $x_2$ dissociirt ist, so liefert die Gleichung der Reaktionsisochore zur Berechnung der Dissociationswärme die Beziehung:

$$ln \frac{x_2^{n_1 + n_2 + \ldots}}{(1 - x_2)\, v_2^{n_1 + n_2 + \ldots - 1}} - ln \frac{x_1^{n_1 + n_2 + \ldots}}{(1 - x_1)\, v_1^{n_1 + n_2 + \ldots - 1}} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

[1]) N. Cim. [3] 7. 71 (1880).

Wenden wir diese Gleichung auf die Dissociation des Stickstoffdioxyds an

$$N_2O_4 = 2NO_2,$$

so ist $n_1 = 2$, $n_2 \ldots = 0$, und wir erhalten

$$ln\frac{x_2^{\,2}}{(l-x_2)v_2} - ln\frac{x_1^{\,2}}{(1-x_1)v_1} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right).$$

Die Dampfdichte bei $T_1$ und $T_2$ unter Atmosphärendruck betrage $\Delta_1$ und $\Delta_2$; dann wird (S. 410)

$$x_1 = \frac{3{,}179-\Delta_1}{\Delta_1} \text{ und } x_2 = \frac{3{,}179-\Delta_2}{\Delta_2},$$

worin 3,179 der Dampfdichte ohne Dissociation entspricht, wie sie sich aus der Molekulargrösse $N_2O_4 = 96$ berechnet. Das von einem g-Mol. $N_2O_4$ eingenommene Volum beträgt nun aber in beiden Fällen

$$v_1 = 0{,}0821\ T_1\frac{3{,}179}{\Delta_1} \text{ und } v_2 = 0{,}0821\ T_2\frac{3{,}179}{\Delta_2},$$

weil das g-Mol. eines idealen Gases unter Atmosphärendruck bei $T$ das Volum 0,0819 $T$ Liter erfüllt (S. 43) und das Volum eines g-Mol. $N_2O_4$ in Folge theilweisen Zerfalls im Verhältniss $\frac{3{,}179}{\Delta}$ vergrössert wird. Indem wir ferner beachten, dass

$$1 + x = \frac{3{,}179}{\Delta}$$

ist, wird schliesslich

$$ln\frac{x_2^{\,2}}{T_2(1-x_2^{\,2})} - ln\frac{x_1^{\,2}}{T_1(1-x_1^{\,2})} = -\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right).$$

Aus den Zahlen

$$\left.\begin{array}{lll} T_1 = 273 + 26{,}7^{\circ}, & \Delta_1 = 2{,}65, & x_1 = 0{,}1996 \\ T_2 = 273 + 111{,}3^{\circ}, & \Delta_2 = 1{,}65, & x_2 = 0{,}9267 \end{array}\right. \text{ folgt } q = -12900.$$

Die Dissociation von 92 g $N_2O_4$ verbraucht also die sehr erhebliche Wärmemenge von 12900 cal., wenn sie ohne Leistung äusserer Arbeit, also etwa in der Weise vor sich geht, dass ein mit Stickstoffdioxyd gefüllter Ballon mit einem zweiten leergepumpten in Verbindung gesetzt wird; während des Druckausgleiches müsste mit der Zunahme des von der eingeschlossenen Gasmasse eingenommenen Volums ein aus der Gleichung der Dissociationsisotherme zu berechnender Bruchtheil sich in die Einzelmoleküle spalten. Ein derartiger Versuch, welcher zu einer direkten Messung von $q$ führen würde, ist bisher noch nicht angestellt worden; aus der von Berthelot und Ogier (S. 338) unter Atmosphärendruck zwischen 27 und 150° gemessenen mittleren spezifischen Wärme des Stickstoffdioxyds berechnet van't Hoff[1]) die Dis-

[1]) Études S. 133; Chem. Dynamik S. 140.

sociationswärme in der Weise, dass er von der zu einer derartigen Temperaturerhöhung erforderlichen Wärmemenge die zur blossen Erwärmung des Gases und zur Leistung äusserer Arbeit verbrauchte Energiemenge subtrahirt und so zu der auf die Dissociation aufgewendeten gelangt; es ergiebt sich in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werthe

$$q = - 12500$$ [1].

Dass sämmtliche Dichtebestimmungen des Stickstoffdioxyds mit obiger Formel im Einklang sind, und dass überdies der von Berthelot und Ogier beobachtete Verlauf der spezifischen Wärme dieses Gases sich vollständig theoretisch hätte vorherberechnen lassen, wurde neuerdings eingehender von Swart[2] gezeigt.

Für die Dissociationswärme einer Anzahl anderer Gase berechnet sich aus der Aenderung des Dissociationsgrades mit der Temperatur

| | |
|---|---|
| Joddampf . . . . . . . . . . . | 28500, |
| Essigsäuredampf . . . . . . . . . | 20000, |
| Chlorwasserstoffmethyläther[3] . . . . | 8600. |

Die Wärmemengen, die bei der Dissociation der Gase gebunden werden, scheinen hiernach im allgemeinen recht beträchtlich zu sein; ihre Aenderung mit der Temperatur ergiebt sich aus der Differenz der spezifischen Wärme (bezogen auf konstantes Volumen) der Dissociationsprodukte gegen die des nicht dissociirten Moleküls. Wegen der Grösse der Dissociationswärme ist diese Aenderung, die jedenfalls nur nach wenigen Kalorien zählen und wohl selten 10 übersteigen dürfte, zu vernachlässigen, besonders wenn es sich nicht um ein gar zu grosses Temperaturintervall handelt. Wir dürfen also $q$ in der Gleichung der Reaktionsisochore als von der Temperatur unabhängig ansehen, und daher die integrirte Form

$$ln K = \frac{q}{RT} + \text{konst.}$$

benützen. Führen wir

$$K = \frac{4x^2}{(1-x)v} = \frac{4x^2 P}{(1-x^2)RT}$$

($P$ = Gesammtdruck des Gases) in obige Gleichung ein, so resultirt

$$ln \frac{(1-x^2)T}{x^2 P} = - \frac{q}{RT} + \text{konst.},$$

oder nach Einführung der theoretischen Dampfdichte $\delta$ und der beobachteten $\Delta$:

$$ln \frac{(2\Delta - \delta)T}{(\delta - \Delta)^2 P} = - \frac{q}{RT} + \text{konst.}$$

---

[1]) Vgl. auch Boltzmann, Wied. Ann. **22.** 68 (1884).

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **7.** 120 (1891).

[3]) Vgl. S. 413.

als allgemeine Zustandsgleichungen von im binären Dissociationszustande befindlichen Gasen; zur Bestimmung von $q$ und der Integrationskonstanten gebraucht man zwei bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte, worauf dann die beiden obigen Formeln die Berechnung des Dissociationsgrades und der Dampfdichte bei beliebigen Temperatur- und Druckverhältnissen liefern.

Bei Ausführung derartiger Rechnungen ist zu beachten, dass die Konstanten der beiden Gleichungen verschiedene Werthe besitzen, wie aus der Ableitung ersichtlich; die erstere Fassung ist wohl bequemer zu handhaben, besonders wenn man sich für $ln \frac{1 - x^2}{x^2}$ ein für alle Mal eine Tabelle berechnet hat. Dass man sämmtliche Beobachtungen über die Dampfdichten von Ameisensäure, Essigsäure und Phosphorpentachlorid durch obige Gleichungen befriedigend darstellen kann, wurde bereits 1879 von Gibbs[1]) gezeigt.

**Dissociation gelöster Stoffe.** Auf diesen Fall sind die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Formeln ohne weiteres zu übertragen; es bedeuten $v_1$ und $v_2$ dann die Volumina der Lösungen bei $T_1$ und $T_2$, die ein g-Mol. enthalten, und $x_1$ und $x_2$ die Dissociationsgrade unter diesen Bedingungen. Speziell wird für einen binären Elektrolyten

$$ln \frac{K_2}{K_1} = ln \frac{x_2{}^2 (1 - x_1) v_1}{x_1{}^2 (1 - x_2) v_2} = - \frac{q}{2} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

wegen der geringfügigen Wärmeausdehnung der wässerigen Lösungen kann man unbedenklich $v_1 = v_2$ setzen, wenn man die gleiche Lösung bei zwei Temperaturen untersucht.

Zur Berechnung der Dissociationswärme der gewöhnlichen Dissociation in Lösungen (S. 426) liegen bisher kaum genügende Zahlenangaben vor[2]). — Da die Messung des elektrischen Leitungsvermögens zu einer genauen Bestimmung des elektrolytischen Dissociationsgrades führt, so liefert die sehr einfach und genau auszuführende Messung des Temperaturkoefficienten des Leitungsvermögens die Daten zur Berechnung der Dissociationswärme. Auf diesem Wege fand Arrhenius[3]) die in nachstehender Tabelle verzeichneten Dissociationswärmen der nebenstehenden Elektrolyte; die Zahlen beziehen sich auf 21,5°.

---

[1]) Sill. Journ. **18.** 277 (1879); vgl auch S. 453.

[2]) Aus den Werthen, die Hendrikson (S. 456) aus der Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln abgeleitet hat, berechnet er für die Dissociationswärme der Benzoesäure in Benzol 8710 cal., also einen relativ beträchtlichen Werth.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 96 (1889), **9.** 339 (1892); vgl. dazu auch Petersen, ibid. **11.** 174 (1893).

| Elektrolyt | $q$ |
|---|---|
| Essigsäure | — 28 |
| Propionsäure | 183 |
| Buttersäure | 427 |
| Phosphorsäure | 2103 |
| Flusssäure | 3200 |

Bei höherer Temperatur vergrössert sich $q$, d. h. die spezifische Wärme der elektrisch neutralen Moleküle ist grösser als die der freien Ionen; so wird diejenige der Essigsäure bei höherer Temperatur positiv. — Also auch auf diesem Wege finden wir das Resultat, dass die Dissociation in Ionen häufig mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Der Werth für Flusssäure stimmt in beachtenswerther Weise mit dem S. 559 gefundenen (2570) überein, besonders wenn wir bedenken, dass letzterer nur geschätzt werden konnte. Eine strengere Rechnung zeigt sogar, dass die Uebereinstimmung der aus dem Leitvermögen berechneten Dissociationswärme mit den thermochemischen Messungen Thomsen's ganz vorzüglich ist, wie folgende, nach der genaueren S. 560 entwickelten Formel von Arrhenius ausgeführte Berechnung beweist, wobei die Dissociationswärme $x$ des Wassers 13210 gesetzt und die Grössen $W$, $W_1$ und $W_2$ aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit ermittelt wurden.

| Säure | beob. | ber. |
|---|---|---|
| $HCl$ | 13 700 | 13 740 |
| $HBr$ | 13 760 | 13 750 |
| $HNO_3$ | 13 810 | 13 680 |
| $C_2H_5COOH$ | 13 400 | 13 450 |
| $HF$ | 16 120 | 16 270 |

Die Zahlen geben die Wärmeentwicklung bei Neutralisation von Natron an, wobei Säure und Basis $\frac{1}{3,6}$-fach normal waren.

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Grösse der Neutralisationswärme zur Stärke der Säure in keiner direkten Beziehung steht. Buttersäure und Flusssäure sind beides schwache Säuren, und die erstere besitzt eine kleinere, die zweite eine viel grössere Neutralisationswärme als die drei starken Säuren $HCl$, $HBr$ und $HNO_3$. Es rührt dies daher, dass die Dissociationswärme der Säuren keine einfache Beziehung zu ihrer Stärke erkennen lässt. Man darf also keineswegs, wie man irrthümlich oft gewollt hat, die Affinität zwischen einer Säure und Basis nach der Wärmeentwicklung bemessen, mit welcher sie sich neutralisiren (s. w. u.).

Wenn ein Elektrolyt beim Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt, so muss seine Dissociation mit zunehmender Temperatur abnehmen. Erwärmt man also die Lösung eines solchen Elektrolyten, so vermindert sich die Zahl der leitenden Moleküle, was auf seine Leitfähigkeit natürlich verkleinernd einwirkt. Andrerseits aber wächst in Folge der verminderten Ionenreibung die Leitfähigkeit erheblich an und da letzterer Einfluss überwiegt, so beobachtet man fast stets eine Zunahme der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen mit wachsender Temperatur. Erst Arrhenius entdeckte, geleitet von solchen Erwägungen, Elektrolyte, bei denen umgekehrt die verkleinernde Wirkung des Rückgangs der Dissociation überwiegt, indem er fand, dass Phosphorsäure und unterphosphorige Säure bei 54° bezw. 75° ein Maximum der Leitfähigkeit und oberhalb dieser Temperaturen sogar negative Temperaturkoefficienten besitzen; niemand hätte die Existenz derartiger Elektrolyte vorher vermuthet.

**Elektrolytische Dissociation des Lösungsmittels.** Für die Dissociation des Wassers fanden wir S. 475

$$K = c_0^2$$

und somit folgt für die Dissociationswärme

$$q = -2RT^2 \frac{2}{c_0} \frac{dc_0}{dT}.$$

In dieser Gleichung ist nach S. 476 $q$ bekannt, sie gestattet also den Temperaturkoefficienten der Dissociation des Wassers zu berechnen. Da der Temperaturkoefficient der Ionenreibung bekannt ist, so lässt sich demgemäss der Temperaturkoefficient der Leitfähigkeit reinen Wassers theoretisch angeben, und zwar berechnen ihn Kohlrausch und Heydweiler[1]) für 18° zu 5,81%; er ergiebt sich also ganz ungewöhnlich gross, weil sich hier die Zunahme der Ionenbeweglichkeit vereinigt mit einem sehr starken Anwachsen der Dissociation mit der Temperatur. In der That konstatirten die genannten Forscher, dass mit wachsender Reinheit des Wassers der Temperaturkoefficient rapide ansteigt, und zwar von 2,4%, wie ihn gewöhnliches „reines Wasser" besitzt, bis zu 5,32% nach möglichster Reinigung desselben. Wie man sieht, wird der theoretische Temperaturkoefficient fast erreicht, jedoch nicht völlig, weil auch das möglichst gereinigte Wasser immer noch nicht völlig rein war. Indem aber die erwähnten Forscher aus der Differenz des gefundenen Temperaturkoefficienten ihres reinsten Wassers vom theoretischen Werthe die Grösse der noch relativ sehr geringen übrig bleibenden Verunreinigung durch leitende Bestandtheile schätzten, konnten sie zu einer verhältnissmässig recht genauen Bestimmung der Dissociation des Wassers gelangen. Sie fanden so für die Temperaturen

---

[1]) Wied. Ann. **53.** 209 (1894).

$$t = 0^\circ \quad 10^\circ \quad 18^\circ \quad 34^\circ \quad 50^\circ$$
$$c_0 = 0{,}35 \quad 0{,}56 \quad 0{,}80 \quad 1{,}47 \quad 2{,}48;$$

$c_0$ ist in Molen dissociirten Wassers pro 10 Millionen Liter ausgedrückt.

**Allgemeiner Fall.** Die Berechnung der Wärmetönung, welche mit der Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beliebig vielen gasförmigen oder gelösten Stoffen verbunden ist, wird bei Kenntniss dieses Gleichgewichtszustandes, wie er zwei, einander nicht zu ferne liegenden Temperaturen entspricht, nach dem Vorhergehenden in keinem Falle mehr Schwierigkeiten bieten; wir wollen aus diesem Grunde nur noch einem derartigen Beispiele einige Worte widmen, als welches wir die bereits S. 416 vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes diskutirte Zersetzung der Kohlensäure

$$2\,CO_2 = O_2 + 2\,CO$$

wählen.

Wir fanden für diesen Fall

$$K c_1^2 = c_2 c_3^2,$$

wenn die Koncentrationen der Molekülgattungen $CO_2$, $O_2$ und $CO$ bezw. $c_1$, $c_2$ und $c_3$ betragen. Schliessen wir einen Ueberschuss der Zersetzungsprodukte aus und bezeichnen mit $P$ den Gesammtdruck, mit $x$ den Dissociationskoefficienten, wie er $P$ und der Temperatur $T$ entspricht, so wird

$$c_1 = \frac{P\dfrac{2-2x}{2+x}}{RT}, \quad c_2 = \frac{P\dfrac{x}{2+x}}{RT}, \quad c_3 = \frac{P\dfrac{2x}{2+x}}{RT}$$

und somit

$$K = \frac{P}{RT} \cdot \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Beträgt bei zwei Temperaturen $T_1$ und $T_2$ der Dissociationsgrad bei den Druckwerthen $P_1$ und $P_2$ bezw. $x_1$ und $x_2$, so erhalten wir

$$ln \frac{P_2 x_2^3}{T_2(2+x_2)(1-x_2)^2} - ln \frac{P_1 x_1^3}{T_1(2+x_1)(1-x_1)} = -\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Aus der bei niederen Temperaturen direkt gemessenen (S. 555) und für höhere Temperaturen aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen berechenbaren Verbrennungswärme des Kohlenoxyds hat Le Chatelier die S. 416 verzeichneten Dissociationswerthe ermittelt, die mit den beobachteten in guter Uebereinstimmung sind. $q$ bezieht sich auch in vorstehender Formel wie in allen anderen Fällen natürlich auf die Mitteltemperatur zwischen $T_1$ und $T_2$.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dissociationswärme ($= -q$) ab und aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Grösse bei einer für den Versuch allerdings zu hoch liegenden Temperatur (circa 5000°) Null, um hierauf negative Werthe anzunehmen; einem positiven Werthe von $q$ entspricht aber eine Abnahme des Dissociationskoeffi-

cienten mit der Temperatur, und es ergiebt sich so das unerwartete Resultat, dass bei sehr hohen Wärmegraden die Dissociation der Kohlensäure wieder zurückgehen muss. Freilich ist dieses Resultat, welches mittels einer Extrapolation der bei niederen Temperaturen ermittelten spezifischen Wärmen der reagirenden Gase auf sehr hohe gewonnen ist, nicht über jeden Zweifel erhaben. Allein es liegt kein Grund vor, ein Zurückgehen auch der gasförmigen Dissociation mit der Temperatur, welches bei der elektrolytischen sicher konstatirt wurde, für unmöglich zu erklären; vielmehr ist von Troost und Hautefeuille bei der Dissociation des Chlorsiliciums und von Ditte bei der des Selenwasserstoffs ein Dissociationsmaximum beobachtet worden.

**Hochofenprozess.** Ein der Monographie von Le Chatelier entnommenes Beispiel mag uns schliesslich zeigen, wie die Gleichungen der Reaktionsisotherme und der Reaktionsisochore unmittelbare Anwendung auf die Praxis finden können. Die Gewinnung des Eisens im Hochofen geschieht nach der Gleichung

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2;$$

die Erfahrung lehrt, dass zwischen den reagirenden Stoffen sich ein Gleichgewicht herstellt und dass also aus dem Hochofen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure entweicht. Dadurch, dass man Oefen von sehr grossen Dimensionen baute, hoffte man eine vollständigere Ausbeute zu erzielen, doch blieb diesem mit grossem Kostenaufwande ins Werk gesetzten Unternehmen der Erfolg aus.

Nun lehrt einerseits das Gesetz der Massenwirkung, dass bei konstanter Temperatur das Verhältniss der beiden Gase ein konstantes sein muss; da andrerseits die Wärmetönung des Prozesses einen sehr geringen Betrag besitzt, so ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute ebenfalls nur ein relativ geringfügiger. Da man ferner bei Oefen mittlerer Dimensionen bereits nahe an der Grenze sich befand, bis unter welche das Verhältniss von Kohlenoxyd zu Kohlensäure sich nicht herunterdrücken lässt, so war vorherzusehen, dass eine weitere Vergrösserung keinen erheblichen Gewinn mehr zu bringen vermochte.

**Satz von der Vertretbarkeit der Phasen.** Wenn zwei Phasen bezüglich einer bestimmten Reaktion bei einer gewissen Temperatur mit einer dritten im Gleichgewicht sind, so sind sie bei derselben Temperatur bezüglich jener Reaktion auch mit einander im Gleichgewicht.

Dieser an sich einleuchtende Satz ist eine unmittelbare Folge der S. 565 angestellten Betrachtungen; er folgt übrigens auch mit Nothwendigkeit aus dem S. 20 aufgestellten Satze, dass es keine Vorrichtung giebt, die auf konstanter Temperatur erhalten, fortwährend von sich aus äussere Arbeit zu liefern im Stande ist. Wenn nämlich zwei Phasen $A$ und $B$ mit einer dritten $C$ im Gleichgewichte sich befänden,

aber nicht mit einander, so würde bei der kreisförmig angeordneten Kombination

$$\begin{matrix} C \\ A \quad B \end{matrix}$$

zunächst eine Veränderung von $A$ und $B$ vor sich gehen, die das Gleichgewicht mit $C$ störte; es würde also bei konstanter Temperatur die betreffende Reaktion zwischen $A$ und $B$, $B$ und $C$, $C$ und $A$ fortwährend sich abspielen, ohne dass je Gleichgewicht sich herstellen könnte.

Anwendungen dieses Satzes haben wir bereits wiederholt gemacht (S. 136, 141, 454, 587), die seine Fruchtbarkeit in ein helles Licht rücken. Betrachten wir als Reaktion z. B. die gegenseitige Entziehung von Wasser verschiedener Phasen, so lehrt obiger Satz, dass zwei flüssige oder feste Phasen, die mit Wasserdampf von gleichem Drucke im Gleichgewichte sind, es auch unter einander sein müssen. Behandeln wir eine Flüssigkeit mit einem festen Salze, so wird letzteres um so mehr Wasser aufnehmen, je kleiner die Dissociationsspannung seines Krystallwassers ist (S. 439); diese Bemerkung liefert uns die Theorie der Trockenmittel. Haben wir das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und wasserhaltigem Aether einmal untersucht, so ergiebt sich umgekehrt die Bestimmung der Wassermenge, die einem krystallwasserhaltigen Salze von Aether entzogen wird, die Dissociationsspannung des Salzes, wie von Linebarger[1]) gezeigt worden ist. — Auch die Identität der Gesetze der relativen Löslichkeitserniedrigung (S. 140) mit denen der relativen Dampfspannungserniedrigung ist eine unmittelbare Folge obigen Prinzips.

**Einfluss der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand.** — 1) Wir haben bisher unsere thermochemische Fundamentalformel

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{q}{R T^2}$$

vorwiegend dazu benützt, um aus der Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtszustandes die Wärmetönung zu berechnen, welche mit der Reaktion verbunden ist, bezüglich deren wir den Gleichgewichtszustand untersuchten. Umgekehrt können wir aber natürlich auch aus der Wärmetönung auf den Einfluss der Temperatur schliessen und gelangen so zu dem Satze:

Erwärmen wir ein chemisches System bei konstant erhaltenem Volumen, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Denn wenn $q > 0$, so nimmt $K$ mit der Temperatur ab, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich mit wachsender Temperatur im Sinne der

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **13.** 500 (1894).

Reaktionsgleichung von rechts nach links, also in dem Sinne, in welchem die betrachtete Reaktion unter Wärmebindung verläuft.

Die obige Formel beweist den Satz zunächst natürlich nur für solche Systeme, für die sie exakt gilt, nämlich für das Gleichgewicht in Gasen und verdünnten Lösungen. Dass er auch für kondensirte Systeme zutreffend ist, haben wir bereits S. 582 gesehen. Er besitzt aber offenbar allgemeine Gültigkeit; es werden eben stets durch Temperatursteigerung diejenigen chemischen Kräfte, die eine Wärmeentwicklung bedingen, geschwächt, diejenigen, die eine Wärmeabsorption bedingen, dagegen gestärkt, und dieser Umstand ist es, der die allgemeine Gültigkeit obigen Satzes nothwendig macht.

Dieser Satz, welcher von van't Hoff als „principe de l'équilibre mobile" bezeichnet wurde, erleichtert die Orientirung häufig ungemein; er lässt sofort erkennen, dass z. B. der Druck eines Gases, die Dampfspannung, der Dissociationsgrad etc. mit der Temperatur zunehmen muss, weil mit der Ausdehnung eines Gases, der Verdampfung, dem Zerfall komplexer Moleküle in einfachere etc. eine Wärmeabsorption verbunden ist. Der Umsatz von Essigsäure und Alkohol zu Wasser und Ester ist von keiner merklichen Wärmeentwicklung (S. 557) begleitet; demgemäss ist der Gleichgewichtszustand zwischen diesen Stoffen von der Temperatur unabhängig (S. 418) u. s. w.

2. Mit obigem Satze ist vollkommen in Parallele zu stellen ein zweiter, welcher über den Einfluss des Druckes auf einen chemischen Gleichgewichtszustand Aufschluss giebt:

Komprimiren wir ein chemisches System bei konstant erhaltener Temperatur, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist.

Für gasförmige Systeme lässt sich dieser Satz leicht aus dem Gesetze der Massenwirkung ableiten (vergl. S. 408); doch gilt er allgemein. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird z. B. durch Druck zunehmen, wenn sie mit einer Kontraktion von Lösung + Salz verbunden ist, und umgekehrt abnehmen, wenn das Ausfallen von Salz eine Volumverminderung des Systems hervorbringt[1]) u. s. w. Es werden eben durch Kompression diejenigen chemischen Kräfte gestärkt, die eine Volumverminderung, und diejenigen chemischen Kräfte geschwächt, die eine Volumvermehrung bedingen.

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung ergiebt sich folgendermassen (Planck, Wied. Ann. **32**, p. 494, 1887). Betrachten wir ein reaktionsfähiges Gemisch, so wird, wenn sich $d\nu$ Mole umsetzen, nach S. 595 die Arbeit $d\nu R T ln K$ geleistet; befindet sich andrerseits das Reaktionsgemisch unter dem Drucke $p$, so wird bei einer Volumänderung $dv$ die Arbeit $p dv$ geleistet. Es wird also

$$dA = R T ln K . d\nu + p dv;$$

diese Gleichung hat aber die Form

---

[1]) F. Braun, Wied. Ann. **30.** 250 (1887); Zeitschr. physik. Chem. **1.** 259 (1887).

$$dA = \mathfrak{K}_1 \, d\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{K}_2 \, d\mathfrak{w}_2 \; [T \text{ konstant}]$$

und dafür gilt nach S. 28

$$\frac{\partial \mathfrak{K}_1}{\partial \mathfrak{w}_2} = \frac{\partial \mathfrak{K}_2}{\partial \mathfrak{w}_1}$$

und somit finden wir für unseren Fall

$$\frac{\partial R T \ln K}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \nu}$$

oder umgeformt

$$R T \frac{\partial \ln K}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial \nu} = V_0;$$

darin bedeutet also $V_0$ die Volumzunahme, die man beim Fortschritt der Reaktion um ein Mol beobachtet.

Angewandt wurde die oben stehende Gleichung von Fanjung (Zeitschr. physik. Chem. **14**, p. 673, 1894), welcher den Einfluss des Druckes auf den Dissociationszustand schwacher organischer Säuren untersuchte. Zu diesem Zweck bestimmte er mit Hülfe der elektrischen Leitfähigkeit die Dissociationskonstante bei verschiedenen Drucken und fand z. B. für Essigsäure

$$p_1 = 1 \text{ Atm.} \qquad {}^{10}\log K_1 = 0{,}254 - 5$$
$$p_2 = 260 \;\text{„} \qquad {}^{10}\log K_2 = 0{,}305 - 5.$$

Da sich innerhalb sehr weiter Grenzen $K$ und $p$ einander proportional ändern, so wird

$$\frac{d \ln K}{dp} = 2{,}302 \frac{{}^{10}\log K_2 - {}^{10}\log K_1}{p_2 - p_1}$$

und wir finden

$$V_0 = 0{,}0821 \, (273 + 18) \, 2{,}302 \, \frac{0{,}305 - 0{,}254}{259} = 0{,}0108;$$

da wir $p$ in Atmosphären, $R$ (= 0,0821) in Literatmosphären gezählt haben, so erhalten wir $V_0$ in Litern ausgedrückt, d. h. wenn die Ionen der Essigsäure zu nicht dissociirter Essigsäure zusammentreten, so haben wir eine Volumzunahme von 10,8 ccm zu erwarten, während wir S. 369 fanden, dass das Molekularvolumen gelöster Essigsäure von 40,5 auf 51,1 anwachsen, d. h. eine Volumzunahme von 10,6 ccm stattfinden muss, wenn sich aus den Ionen nicht dissociirte Essigsäure bildet. Die Uebereinstimmung ist so gut wie nur zu erwarten; eine ähnlich gute Uebereinstimmung fand Fanjung bei den anderen untersuchten Säuren.

Da man bei der elektrolytischen Dissociation nach S. 369 in allen bisher untersuchten Fällen eine Kontraktion beobachtete, so muss entsprechend, wie es auch bei der Essigsäure der Fall war, die Dissociation in Folge äusseren Drucks anwachsen.

3. Man kann mit Le Chatelier[1]) die beiden obigen Sätze in folgendem Prinzip vereinigen: Jede Aenderung eines der Faktoren des Gleichgewichts erzeugt eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Aenderung im entgegengesetzten Sinne erfährt, als dem der ursprünglichen Aenderung; ein Prinzip, das an das mechanische von Aktion und Reaktion erinnert.

**Einfluss ungleichförmigen Druckes.** Bisher war immer vorausgesetzt, dass der äussere (manometrisch gemessene) Druck in allen

[1]) Équilibres S. 210.

Theilen des chemischen Systems der gleiche ist. Von Le Chatelier[1]) ist der interessante Fall behandelt worden, dass man eine Flüssigkeit oder einen festen Körper mit einem nicht gasdicht schliessenden Stempel komprimirt, so dass die eine Phase des Systems einen ganz anderen Druck haben kann, als die damit in Berührung und in Gleichgewicht befindliche zweite Phase. Die thermodynamische Behandlung auch dieses Falles ist exakt durchzuführen.

Wenn $d\nu$ Moleküle eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit vom Dampfdruck $\pi$ isotherm überdestilliren in eine Phase vom Dampfdruck $\pi_0$, so wird die Arbeit

$$RTln\frac{\pi}{\pi_0}.d\nu$$

gewonnen; kontrahirt sich gleichzeitig das System, das sich unter dem Drucke $p$ befindet, um $dv$ aus, so wird die äussere Arbeit $pdv$ zugeführt; somit wird

$$dA = RTln\frac{\pi}{\pi_0}d\nu - pdv,$$

und genau wie oben S. 611 ergiebt sich

$$\frac{\partial RTln\pi}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \nu}$$

oder

$$\frac{RT}{\pi}\cdot\frac{\partial\pi}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial \nu}.$$

Die prozentische Aenderung, welche die Dampfspannung durch äusseren Druck erfährt, beträgt also

$$-\frac{100}{RT}V_0,$$

wenn wir unter $\frac{\partial v}{\partial \nu} = V_0$ die Volumzunahme verstehen, die der feste oder flüssige Stoff durch Verdampfung eines Mols erfährt, die übrigens natürlich immer negativ ist. Für Eis ist z. B. $V_0 = -19,65$ ccm; $RT = 22420$ ccm, wenn wir den Druck $p$ in Atmosphären zählen. Somit wird $\frac{d\pi}{\pi}$ pro Atmosphäre Druckerhöhung 0,00088, d. h. der Dampfdruck des Eises vermehrt sich pro Drucksteigerung einer Atmosphäre um 0,088 %. — Ganz entsprechend lässt sich nachweisen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers wächst, wenn er in Berührung mit dem Lösungsmittel etwa durch eine siebartige Vorrichtung comprimirt wird; auch lehrt die Betrachtung des S. 141 Fig. 15 gezeichneten Diagramms sofort, dass der Schmelzpunkt gepressten Eises (und jedes anderen festen Körpers), das mit der nicht gepressten Schmelze in Berührung ist, durch äusseren Druck in leicht berechenbarer Weise sinken muss; denn der Schmelzpunkt ist ja auch unter diesen Versuchsbedingungen offenbar derjenige Punkt, wo flüssige und feste Phase gleichen Dampfdruck besitzen.

Bekannt ist der Versuch, dass durch einen Draht, der auf einen Eiszapfen drückt, letzterer durchschnitten werden kann. Auch das Zusammenbacken pulverförmiger feuchter Niederschläge durch starken Druck fällt in die Kategorie der hier betrachteten Erscheinungen.

**Thermodynamisches Potential.** Betrachten wir zwei in Berührung befindliche Phasen, so kann Arbeit geleistet werden, indem eine Phase auf Kosten der anderen wächst; nimmt die eine um das Volum $dv$ zu, so wird die Arbeit $(p_1 - p_2)\,dv$ geleistet, wenn $p_1$ und $p_2$ den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **9.** 335 (1892); vgl. auch die eingehenderen Betrachtungen von E. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 4.

Druck in beiden Phasen bedeuten. Andererseits aber können Bestandtheile der ersten Phase zur zweiten übertreten und dies wird für den Uebertritt von $d\nu$ Molekülen einer Komponente der ersten Phase die Arbeit $(\mu_1 - \mu_2)\, d\nu$ bedeuten, worin $\mu_1$ und $\mu_2$ den betreffenden beiden Phasen und den betreffenden Komponenten eigenthümliche Proportionalitätsfaktoren sind. Somit finden wir

$$dA = (p_1 - p_2)\, dv - \Sigma(\mu_1 - \mu_2)\, d\nu \; [T \text{ konstant}], \quad . \quad . \quad (1)$$

worin über alle Komponenten zu summiren ist. Das negative Vorzeichen von $d\nu$ rührt daher, dass wir unter $\nu$ je die Menge der betreffenden Komponenten in der ersten Phase verstehen und diese ja bei der betrachteten Reaktion in $\nu - d\nu$ übergeht.

$(\mu_1 - \mu_2)$ bezeichnet man nach Gibbs als thermodynamische Potentialdifferenz den betreffenden Komponenten; $\mu_1$ und $\mu_2$ sind dementsprechend die thermodynamischen Potentiale der Komponenten in beiden Phasen.

Da im Gleichgewicht nach S. 30 für alle isothermen und mit den Bedingungen des Systems verträglichen Veränderungen

$$\delta A = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

sein muss, so erhalten wir aus (1) unmittelbar als Bedingung des Gleichgewichts (bei Ausschluss äusserer Kräfte, wie wir sie im vorigen Abschnitt betrachteten)

$$p_1 = p_2, \; \mu'_1 = \mu'_2, \; \mu''_1 = \mu''_2 \text{ u. s. w.} \qquad (3)$$

d. h. es müssen Druck und die thermodynamischen Potentiale jeder beliebigen Komponente im Gleichgewicht gleiche Werthe besitzen.

Aendert eine im Gaszustand oder in verdünnter Lösung befindliche Molekülgattung ihre Koncentration von $c$ auf $c_0$, so wird dabei die Arbeit $\nu RT\, ln \frac{c}{c_0}$ geleistet; somit erhalten wir für

$$\mu\, d\nu = (RT\, ln\, c - A)\, d\nu,$$

wenn wir

$$A = RT\, ln\, c_0$$

setzen. Es wird also

$$\mu = RT\, ln\, c - A$$

das thermodynamische Potential der betrachteten Molekülgattung.

Für zwei koexistirende Phasen muss also im Gleichgewicht für jede Molekülgattung

$$RT\, ln\, c' - A' = RT\, ln\, c'' - A''$$

oder

$$\frac{c'}{c''} = e^{\frac{A' - A''}{RT}}$$

sein. Da aber der rechtsstehende Ausdruck bei konstanter Temperatur für jede Molekülgattung konstant ist, so folgt, dass im Gleichgewicht für jede Molekülgattung ein konstantes Theilungsverhältniss bestehen muss, d. h. es ergiebt sich der S. 451 erläuterte Vertheilungssatz.

Im Gleichgewicht haben die verschiedenen Aggregatzustände einer Substanz nach Obigem gleiches thermodynamisches Potential (keineswegs aber gleiche freie Energie). — Wegen weiterer Anwendungen des thermodynamischen Potentials vergl. die S. 562 erwähnte Litteratur; betont sei noch, dass die Theorie des thermodynamischen Potentials natürlich im Grunde auf dasselbe wie die in diesem Buche mitgetheilte thermodynamische Behandlungsweise hinausläuft.

## IV. Kapitel.

## Thermochemie IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

**Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung.** Während wir in den vorhergehenden beiden Kapiteln den Einfluss der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht zu formuliren gesucht haben, wenden wir uns nunmehr wiederum der chemischen Kinetik zu. In dem letzten Kapitel des vorigen Buches lernten wir die Gleichungen kennen, die den Verlauf von bei konstanter Temperatur sich abspielenden Reaktionen zu berechnen gestatten und es muss daher der Einfluss der Temperatur in den Zahlenwerthen der Geschwindigkeitskoefficienten zum Ausdruck kommen. Es handelt sich somit um die Lösung des Problems, die Natur dieser Temperaturfunktionen zu ergründen.

Rein empirisch hat sich folgendes Resultat ergeben: alle messenden Versuche haben gelehrt, dass die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemisches System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt, mit wachsender Temperatur ausserordentlich ansteigt; es scheint dies eine allgemeine Erscheinung zu sein, deren Wichtigkeit für den Verlauf der chemischen Umsetzung und deren Bedeutung für die Existenz der sogenannten „stürmischen Reaktionen" (Verpuffungen, Explosionen) alsbald einleuchten wird.

Als ein Beispiel für jenen Satz seien einige für die Geschwindigkeit, mit welcher unter sonst gleichbleibenden Umständen Rohrzucker bei den daneben stehenden Temperaturen $t$ invertirt wird (S. 506), erhaltene Zahlen angeführt:

| $t$ | Inversionskoefficient |
|---|---|
| 25° | 9,67 |
| 40 | 73,4 |
| 45 | 139 |
| 50 | 268 |
| 55 | 491 |

Eine Temperaturerhöhung von nur etwa 30° genügt bereits, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Fünfzigfache zu vergrössern, und ähnlich rapide ist ihr Anwachsen in vielen anderen bisher untersuchten Fällen[1]).

Vom Standpunkte der Molekulartheorie kann man allerdings sich leicht davon Rechenschaft geben, dass in homogenen, gasförmigen oder flüssigen Systemen die Stoffe in um so schnellere Wechselwirkung treten, je höher die Temperatur steigt, weil mit der Temperatur die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung und somit auch die Zahl der Zusammenstösse der reagirenden Substanzen zunimmt; allein wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen und aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Flüssigkeiten der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, also bei Zimmertemperatur nur um etwa $^1/_6$ Prozent pro Grad ansteigt, und dass man die Zahl der Zusammenstösse proportional der Geschwindigkeit der Moleküle annehmen muss, so wird man unmöglich die wirklich beobachtete Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die häufig gegen 10 bis 12 Prozent pro Grad beträgt, ausschliesslich auf Rechnung der vermehrten Wärmebewegung setzen wollen; woraus sie nun aber zu erklären ist, darüber sind bisher nur Vermuthungen geäussert worden[2]).

Betrachten wir bei gleicher Temperatur verschiedene Systeme, so finden wir die denkbar grössten Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit; während z. B. bei der Neutralisation einer Basis durch eine Säure die Vereinigung der reagirenden Bestandtheile so schnell vor sich geht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich bisher jeder Schätzung entzog, so wirken auf der anderen Seite Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordentlich träge auf einander ein, dass aus diesem Grunde eine Messung zur Unmöglichkeit wird. Erst Temperatursteigerung im letzteren und Temperaturerniedrigung im ersteren Falle ermöglicht es bisweilen, die Versuchsbedingungen in einer der Beobachtung günstigen Weise abzuändern.

**Nichtumkehrbare Zersetzungen.** Die hier obwaltenden Verhältnisse sind für die Frage nach der Bestimmung des chemischen Gleichgewichts von grösster Bedeutung. Ein solches lässt sich natürlich nur dann untersuchen, wenn der Verlauf der untersuchten Reaktion hinreichend schnell ist, um in absehbarer Zeit die Herstellung des Gleichgewichts eintreten zu lassen. Ist dies nicht der Fall, so muss man bei höherer Temperatur operiren, und wenn man die Messung bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt hat, so kann man nach den in den vorangehenden beiden Kapiteln dargelegten Prinzipien der Thermodynamik auch das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen berechnen,

---

[1]) In der Regel bringt eine Temperatursteigerung von 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich; vgl. darüber die Zusammenstellung bei van't Hoff, Chem. Dynamik S. 225.

[2]) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **4.** 232 (1889).

bei denen es sich der direkten Beobachtung entzieht. Bisweilen aber versagt auch dieses Mittel, wenn nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend gross erst bei Temperaturen wird, bei denen sich das Gleichgewicht bereits so sehr nach der einen oder anderen Seite verschoben hat, dass aus diesem Grunde eine Messung sich verbietet. Möglicherweise liegt dieser Fall bei der direkten Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickstoff vor. Bei niederen Temperaturen reagiren nämlich weder Wasserstoff und Stickstoff auf einander, noch zerfällt Ammoniak, wenigstens nicht in absehbaren Zeitintervallen; bei hohen Temperaturen, wie sie durch den elektrischen Funken erzeugt werden, zerfällt das Ammoniak so gut wie vollständig und die Bestimmung eines eigentlichen Gleichgewichts zwischen Ammoniak und seinen Zersetzungsprodukten liess sich daher noch nicht ausführen.

Der Umstand, dass in chemischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr häufig ganz ausserordentlich klein ist, trotzdem dieselben weit vom Gleichgewichte entfernt sind, besitzt für unsere Kenntniss der chemischen Verbindungen die allergrösste Wichtigkeit. Vielleicht $^9/_{10}$ oder gar $^{99}/_{100}$ aller organischen Verbindungen hätten niemals das Licht der Welt erblickt, wenn sie mit grosser Geschwindigkeit in den stabileren Zustand übergingen. Die vielen polymeren Kohlenwasserstoffe der Formel $C_nH_n$ könnten gleichzeitig gar nicht existiren, wenn sie alle sofort in das System, das der grössten Stabilität und der Formel $C_nH_n$ entspricht, übergingen; dass gerade die organische Chemie recht eigentlich das Gebiet der im obigen Sinne instabilen Verbindungen ist, die aber dabei in messbarer Zeit äusserst langsam oder überhaupt nicht in beständigere Formen übergehen, findet in der Trägheit der Kohlenstoffbindung (S. 279) ihre Erklärung.

Chemische Systeme, die von der stabilen Form weit entfernt sind, verändern sich häufig bei Temperatursteigerung, wenn diese nämlich der Geschwindigkeit, mit der sie dem Gleichgewichtszustande zustreben, einen hinreichenden Werth ertheilt. Man denke an die unzähligen Zersetzungen, Verkohlungen, Verpuffungen u. s. w. organischer Verbindungen beim Erhitzen, an die Verbrennungen vieler Stoffe im Sauerstoff u. s. w. In den meisten dieser Fälle beschleunigt die Erwärmung nur eine Reaktion, sei es eine Zersetzung, sei es eine Verbindung, die nach hinreichend langer Zeit, die freilich häufig z. B. nach Jahrtausenden zählen dürfte, auch von selbst vor sich gegangen wäre. Ist einmal durch Erwärmung die Umwandlung vollzogen, so kann sie natürlich bei Abkühlung nicht wieder rückgängig werden, weil das System sich nach Abkühlung in einem stabileren Zustande befindet wie vorher. *Hierdurch erklärt sich die Existenz der vielen nicht umkehrbaren Zersetzungen, die wesentlich von den eigentlichen Dissociationserscheinungen verschieden sind, sowie diejenige der vielen nur in einem Sinne verlaufenden Reaktionen.*

Dieser Umstand bedingte es, dass bis in die neuere Zeit das Wesen des chemischen Gleichgewichts den Chemikern vielfach gänzlich entging und dass man bei der Beurtheilung der Natur chemischer

Vorgänge sich allzusehr von den Erscheinungen der nichtumkehrbaren Zersetzungen leiten liess. Ebenso wenig, wie der Physiker die Gesetze der sogenannten „physikalischen Reaktionen“ der Aggregatzustandsänderungen an unterkühlten Dämpfen oder Flüssigkeiten hätte mit Erfolg studiren können, ebenso verkehrt wäre es, wenn man bei der Untersuchung der Gesetze der chemischen Vorgänge von den nicht umkehrbaren Zersetzungen ausgehen und z. B. die Dissociationserscheinungen an Explosivstoffen studiren wollte.

**Anwendung der Thermodynamik.** Obwohl streng genommen die Lehrsätze der Thermodynamik über die Geschwindigkeit eines Vorgangs nichts zu lehren vermögen, weil letztere stets ausser von der treibenden Kraft noch von Grössen von der Natur der Reibung abhängt, die gänzlich ausserhalb des Bereiches der Thermodynamik liegen, so lassen sich doch wenigstens einige theoretische Schlussfolgerungen aus der viel diskutirten Formel, die schon so viele treffliche Dienste leistete,

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{2T^2}$$

auch auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ziehen. Wenn wir uns nämlich der Bedeutung erinnern, welche $K$ im Sinne der Theorie von Guldberg und Waage besitzt (S. 401) und wonach diese Grösse gleich dem Verhältniss der Geschwindigkeitskoefficienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ist, deren Differenz die totale Reaktionsgeschwindigkeit bedingt,

$$K = \frac{k}{k'},$$

so gelangen wir zunächst zu dem Resultate, dass in dem Falle, wo $q = o$, $K$ also von der Temperatur unabhängig ist, $k$ und $k'$ die gleiche Temperaturfunktion darstellen. Es wächst also z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher Alkohol und Essigsäure zusammentreten, um Ester und Wasser zu bilden, in genau der gleichen Weise wie die Geschwindigkeit, mit welcher Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Essigsäure zu bilden.

Die Gleichung

$$\frac{d \ln \frac{k}{k'}}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

können wir in die beiden allgemeineren

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B$$

auflösen, worin $A' - A = \frac{q}{R}$ ist und $B$ eine beliebige Temperatur-

funktion sein kann. Van't Hoff[1]) findet aber, dass in vielen Fällen

$$B = 0$$

ist, indem häufig der Reaktionsgeschwindigkeitskoefficient $k$ sich nach der Gleichung

$$\frac{d\,ln\,k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

oder integrirt

$$ln\,k = -\frac{A}{T} + C,$$

worin $C$ eine Konstante (keine Temperaturfunktion) bedeutet, bei passender Wahl der Werthe von $A$ und $C$ mit vorzüglichem Anschluss an die Beobachtungen berechnen lässt. Der Ausdruck ähnelt den Interpolationsformeln, deren man sich zur Darstellung der Dampfspannungskurve bedient, wie überhaupt das riesige Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit an die Zunahme der Dampftension mit der Temperatur erinnert.

Da das chemische Gleichgewicht sich aperiodisch herstellt, so folgt, dass es sich hier um einen Vorgang handelt, ähnlich, wie die Bewegung eines materiellen Punktes mit sehr grosser Reibung (S. 15), oder wie die Verschiebung der Ionen im Lösungsmittel (S. 352), oder wie die Diffusion gelöster Stoffe (S. 357). In allen diesen Fällen ist die Geschwindigkeit des Vorganges in jedem Augenblick der wirkenden Kraft direkt und dem Reibungswiderstand umgekehrt proportional; wir kommen also zu dem Resultate, dass auch für den chemischen Umsatz eine Gleichung der Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

gelten muss, die ein Analogon zum Ohm'schen Gesetze bildet. Die „chemische Kraft" in jedem Augenblick liesse sich aus der Aenderung der freien Energie (vgl. hierzu S. 26 u. 27) berechnen; über den „chemischen Widerstand" wissen wir noch gar nichts, aber es ist nicht ausgeschlossen, dass man ihn für sich allein bestimmen könnte. Dann wäre das Problem der Berechnung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten in absolutem Maasse in analoger Weise gelöst, wie wir S. 357 die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in absolutem Maase berechnen konnten. — Der prinzipiell verfehlte Ansatz, den Helm in seinen „Grundzügen der mathematischen Chemie" (Leipzig 1894) macht, führt offenbar zu einem mit der Erfahrung nicht verträglichen Resultate.

**Explosionen und Entflammungen.** Die Grösse des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes giebt uns zunächst die Regel an die Hand, dass man bei messender Verfolgung eines Reaktionsverlaufes dafür sorgen muss, das System auf einer konstanten und genau bestimmbaren Temperatur zu erhalten, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man das System in einen Thermostaten bringt.

Häufig ist es aber wegen der mit dem chemischen Umsatze verbundenen Wärmetönung überhaupt nicht möglich, eine Erwärmung oder Abkühlung zu vermeiden, wenn nämlich der Umsatz mit zu grosser

[1]) Études S. 114.

Geschwindigkeit vor sich geht, als dass ein Temperaturausgleich mit der Umgebung erfolgen kann; die messende Verfolgung eines solchen Vorganges bietet also sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Betrachten wir zunächst den Fall, dass die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer Entwicklung von Wärme verbunden ist; in Folge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrössert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäss eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem ausserordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die stürmischen Reaktionen; man wird stets finden, dass diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur mit der allergrössten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäss bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgasgemisches über die der Umgebung unmessbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600°; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Grösse, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase so ausserordentlich beschleunigt; hier erfolgt also eine Entflammung oder Verpuffung des Systems.

Es ist nun aber keineswegs nöthig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Grösse, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäss die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passiren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt als neue erzeugt und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Grösse fällt; oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist gross genug, um auch die Umgebung bis

zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen, dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muss, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur"; ihr Werth ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine grosse Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und ausserdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern [1]). Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus Obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schiesspulvers u. dergl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufes und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er vor sich geht. Das Phänomen der vom chemischen Umsatze selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. A. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; in Folge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, dass Schiesspulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte, fähig sind, erklärt sich eben daraus, dass die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall in Folge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und selber beschleunigt, im zweiten hingegen sich selber durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

**Reaktionsfähigkeit der Gase.** Die im vorstehenden Abschnitt angedeuteten Betrachtungen wollen wir für gasförmige Systeme in einigen Punkten weiter ausführen. Es ist sehr auffallend, dass viele Gase, die mit einander unter sehr heftiger Wärmeentwicklung Verbindungen zu liefern im Stande sind, wie Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur so ausserordent-

---

[1]) In der That fanden V. Meyer und Freyer, dass eine scharfe Bestimmung der Explosionstemperatur nicht ausführbar zu sein scheint; Ber. deutsch. chem. Ges. **25.** 622 (1892).

lich träge dem Gleichgewichtszustande, welcher in einer fast völligen Vereinigung besteht, sich nähern, dass man sie für chemisch indifferent ansehen darf. Es kann aber, wie wiederholt betont, keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung stattfindet, dass aber die Reaktionsgeschwindigkeit hier eine eminent geringe ist und dass der im Verlaufe von Jahren erfolgende Umsatz einen viel kleineren Betrag ausmacht, als er ihn einige Hunderte von Graden höher in Bruchtheilen einer Sekunde erreicht; wir haben hierin eben weiter nichts als ein neues Beispiel für den enormen Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in einem gasförmigen Systeme ist bisher leider erst in wenigen Fällen gelungen (S. 521 und 523); die Bestimmungen der Entzündungstemperatur und die Untersuchungen über die Abhängigkeit von fremden Beimischungen auf die Explosionsfähigkeit von Gasgemischen haben, wie oben auseinandergesetzt, so interessant und wichtig sie in vieler Hinsicht auch sind und so überraschende Thatsachen sie auch zu Tage förderten, doch allzu komplizirte Erscheinungen zum Gegenstande, als dass sie einer einfachen theoretischen Deutung zugänglich wären; das Gleiche gilt von den zahlreichen Versuchen [1]), welche angestellt wurden über die Vertheilung des Sauerstoffs zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd oder des Wasserstoffs zwischen Sauerstoff und Chlor, wenn letztere Gase im Ueberschuss zugegen sind und das Gasgemisch zur Verpuffung gebracht wird. Eine Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf diese Beobachtungen ist direkt unstatthaft, weil erstens keinerlei Garantie vorhanden ist, dass sich im Moment der Verpuffung ein Gleichgewichtszustand herstellt, und weil zweitens ein solcher, auch wenn er sich bilden sollte, auf in unbekannter Weise wechselnde Temperaturen sich beziehen würde [2]).

Man kann von der Erscheinung, dass durch Abkühlung die gegenseitige Einwirkung von Gasen zu einem fast völligen Stillstand gebracht werden kann, Gebrauch machen, um zu einem Einblick in den Gleichgewichtszustand bei hoher Temperatur zu gelangen; dies Mittel hat zuerst Deville (1863) bei Konstruktion seiner kaltwarmen Röhre in Anwendung gebracht, mittels welchen Apparates er den Zerfall des Kohlendioxyds, der schwefligen Säure und des Chlorwasserstoffs nachzuweisen vermochte; indem diese Gase durch ein weissglühendes Porzellanrohr geleitet wurden, in dessen Axe sich ein von kaltem Wasser durchströmtes Silberrohr befand, wurden die durch die hohe Temperatur erzeugten Dissociationsprodukte, sobald sie von der Wand nach dem Inneren der Röhre diffundirten, plötzlich durch das Silber-

---

[1]) Vgl. z. B. Bunsen, Lieb. Ann. **85.** 137 (1853); Horstmann, ibid. **190.** 228 (1878); Bötsch, ibid. **210.** 207 (1881); Schlegel, ibid. **226.** 133 (1884); Hautefeuille u. Margottet, Ann. chim. phys. [6] **20.** 416 (1890) u. A.

[2]) Die Ergebnisse Harker's (Zeitschr. physik. Chem. **9.** 673, 1892), der die Vertheilung von Wasserstoff zwischen Chlor und Sauerstoff untersuchte, sind um so anfechtbarer, als dieser Autor obendrein jenes Gesetz falsch anwendet.

rohr abgekühlt und so wenigstens theilweise ihr Zusammentritt zur ursprünglichen Verbindung verhindert.

In gleicher Weise ist die dissociirende Wirkung starker elektrischer Funken aufzufassen; ein Theil des Gases wird auf eine sehr hohe Temperatur und dadurch zu einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall gebracht; die Abkühlung geht zu schnell vor sich, als dass eine völlige Wiedervereinigung der durch Diffusion alsbald theilweise von einander getrennten Zersetzungsprodukte erfolgen könnte. Man kann daher, wie A. W. Hofmann[1]) fand, die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes sehr einfach in der Weise demonstriren, dass man die Gase durch ein Glasrohr leitet, in welchem eine von einem kräftigen Induktionsapparate erzeugte und durch Einschalten von Leydener Flaschen verstärkte Funkenstrecke sich befindet. Natürlich kann der Zerfall nicht eine gewisse Grenze übersteigen, weil anderenfalls explosive Wiedervereinigung der durch den Zerfall gebildeten Gase eintritt; so beobachteten Hofmann und Buff (1860), dass unter passend gewählten Verhältnissen ein in einem Eudiometer abgeschlossenes Kohlensäurevolum durch einen konstant erhaltenen Funkenstrom alternirend theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt und wieder zur schwachen Verpuffung gebracht werden kann. Die Zerlegung geht hier eben nur so weit vor sich, bis das Gasgemisch explosionsfähig wird und unter Entzündung Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte eintritt, worauf das alte Spiel von neuem beginnt.

**Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs.** Der Sauerstoff, bei hoher Temperatur eines der reaktionsfähigsten Elemente, ist bei gewöhnlicher Temperatur auffallend inaktiv, nicht etwa, weil die Affinität, sondern weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Nur eine beschränkte Anzahl von Körpern, die freiwillig oxydirbaren oder „autoxydablen“ Körper, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur befähigt, sich mehr oder weniger energisch mit Sauerstoff zu verbinden. Dahin gehören die Alkalimetalle, besonders die höher molekularen, wie Rubidium, Cäsium, die Verbindungen der schwefligen und hydroschwefligen Säure, fein vertheilte Metalle, ferner solche Metalloxydverbindungen, welche noch in einer höheren Oxydationsstufe auftreten können, besonders aber viele organische Substanzen, wie die Alkylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Zinks, die Aldehyde, zahlreiche ätherische Oele wie Terpentinöl u. s. w.

Bei ihrer freiwilligen Oxydation zeigen nun diese Körper die bemerkenswerthe Erscheinung, dass sie anderen, gleichzeitig anwesenden, jedoch für sich allein durch gasförmigen Sauerstoff nicht oxydirbaren Körpern die Verbindung mit Sauerstoff ermöglichen. Man schrieb daher diesen Körpern die Fähigkeit zu, den Sauerstoff in einen besonders aktiven Zustand zu versetzen, ihn zu „aktiviren“. Auch

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1889. S. 183. Ber. deutsch. chem. Ges. **23.** 3303 (1890).

praktische Anwendung fand die genannte Thatsache, z. B. beim Bleichen von Geweben, Papierstoffen u. s. w. mit Terpentinöl.

Besonders untersucht wurden solche Vorgänge von Schönbein[1]), Brodie[2]), Clausius[3]), Löw[4]), Hoppe-Seyler[5]), Baumann[6]), M. Traube[7]), in jüngster Zeit von van't Hoff[8]), Jorissen[9]) und besonders von Engler und Wild[10]). Die meisten der früheren Forscher waren der Ansicht, dass die Aktivirung auf der Umwandlung der Sauerstoffmoleküle in Ozon und ein hypothetisches „Antozon" oder auf dem Zerfall der Sauerstoffmoleküle in freie Atome beruhe. M. Traube wies nach, dass bei solchen Oxydationsprozessen, besonders bei der Oxydation fein vertheilter Metalle bei Gegenwart von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches dann weitere Oxydation bewirkt. Van't Hoff und Jorissen untersuchten die Erscheinungen besonders quantitativ und fanden, wie theilweise schon früher Schönbein[11]) und Traube[12]), dass der autoxydable Stoff ebensoviel Sauerstoff „aktivirt", als er selbst bei der Bildung seines Oxydationsproduktes aufnimmt und dass in Folge dessen autoxydable und nicht autoxydable Substanzen gleich viel Sauerstoff aufnehmen. Sie suchten diese Erscheinung durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls in entgegengesetzt elektrisch geladene Atome zu deuten. Nach den wichtigen Untersuchungen von Engler und Wild sind jedoch die bei der Autoxydation auftretenden Erscheinungen dahin zu erklären, dass der autoxydable Körper sich nicht mit einzelnen Sauerstoffatomen, sondern mit halb aufgespaltenen Sauerstoffmolekülen —O—O— zu Superoxydverbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds, also von der Constitution $\begin{matrix}\dot{R}-O\\ \vert\\ \dot{R}-O\end{matrix}$ bezw. $\ddot{R}\begin{matrix}\diagup O\\ \vert\\ \diagdown O\end{matrix}$ vereinigen. Diese Superoxyde können, wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie selbst hierbei in die beständigeren, einfachen Oxyde $R_2O$ bezw. $\ddot{R}O$ übergehen. Der aktivirte Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht spaltbarer Sauerstoff. Die Beständigkeit der Superoxydverbindungen ist verschieden und durch die Natur der Radikale R bedingt. Einige, wie die durch Oxydation der Alkalimetalle entstehenden Superoxyde (Natriumsuperoxyd, Rubidiumsuperoxyd u. s. w.), das durch Oxydation von

[1]) Verh. Basl. naturw. Ges. N. F. I 467, II 113.
[2]) Phil. Transact. 1850, Part II 759. Jahresber. f. Chem. 1850, 248.
[3]) Pogg. Ann. **103.** 644 (1858), **121.** 256 (1864).
[4]) Zeitschr. f. Chemie. N. F. **6.** 610.
[5]) Zeitschr. physiol. Chem. **2.** 24. Ber. deutsch. chem. Ges. **12.** 1551 (1879).
[6]) Zeitschr. physiol. Chem. **5.** 244.
[7]) Ber. deutsch. chem. Ges. **15.** 644 (1888).
[8]) Zeitschr. physik. Chem. **16.** 411 (1895). Chem. Ztg. 1896, 807.
[9]) Zeitschr. physik. Chem. **22.** 34—59 (1897).
[10]) Ber. deutsch. chem. Ges. **30.** 1669 (1897).
[11]) Journ. prakt. Chem. **93.** 25 (1864).
[12]) Ber. deutsch. chem. Ges. **26.** 1471 (1893).

Wasserstoff (im Wasserstoffpalladium) entstehende Wasserstoffsuperoxyd, ferner die durch Oxydation der Aldehyde entstehenden Acidylsuperoxyde (Acetylsuperoxyd, Propionylsuperoxyd, Benzoylsuperoxyd) sind leicht zu isoliren, andere sind weniger beständig. Vermuthlich entsteht auch bei der Autoxydation des Phosphors ein besonders leicht zersetzliches Superoxyd, welches spontan ein Sauerstoffatom abgiebt, durch dessen sofortige Vereinigung mit einem Sauerstoffmolekül dann Ozon gebildet wird.

Sehr wichtig ist bei der Autoxydation die Wirkung des Lichtes, welches ausserordentlich beschleunigend wirkt, wie man dies besonders bei der Oxydation organischer Substanzen, wie der Aldehyde, des Terpentinöls u. s. w. beobachten kann. Auch das Ausbleichen der Farbstoffe dürfte seinen Grund in der durch die Belichtung sehr beschleunigten Bildung von oxydirend wirkenden Superoxyden haben. Man könnte daran denken, dass durch die Wirkung des Lichtes die geschlossenen Sauerstoffmoleküle O=O zu dem reaktionsfähigen Komplex —O—O— aufgespalten werden, eine Vermuthung, die sich jedoch bis jetzt nicht beweisen lässt.

Die von van't Hoff und Jorissen gefundene Regel über die von dem autoxydablen und dem nicht autoxydablen Körper aufgenommenen Sauerstoffmengen gilt nur für den Fall, dass das aus dem Superoxyd entstehende niedrigere Oxyd seinerseits beständig ist und nicht selber weiter oxydirt. Vermag jedoch das niedrigere Oxyd seinen Sauerstoff auch noch abzugeben, so wird der ursprüngliche autoxydable Körper zurückgebildet und es können dann, scheinbar in Folge einer katalytischen Wirkung, beliebige Mengen anderer Substanzen oxydirt werden. Auf diese Weise kommt sehr wahrscheinlich die Oxydation des thierischen Organismus zu Stande. Thatsächlich besitzt das Hämoglobin zwei Oxydationsstufen, das Oxyhämoglobin und das Metoxyhämoglobin, und Untersuchungen von Schützenberger und anderen zeigten, dass im Oxyhämoglobin eine Hälfte des Sauerstoffs leichter abspaltbar ist als die andere. Die erstere wäre daher als Superoxydsauerstoff, letztere als Oxydsauerstoff aufzufassen.

**Katalytische Wirkung von Feuchtigkeit.** Sehr auffallend ist ferner die Erscheinung, dass für die Entzündungsfähigkeit gewisser explosiver Gasgemische die Gegenwart wenn auch nur geringfügiger Spuren von Wasserdampf eine entscheidende Bedeutung besitzt; so kann, wie Dixon[1]) entdeckte, ein vollkommen trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken überhaupt nicht oder nur sehr schwierig zur Verpuffung gebracht werden und erst durch den Zusatz wenn auch äusserst minimaler Mengen Wasserdampf wird es explosibel. Messende Versuche über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion (s. w. u.) liessen einen ganz enormen Einfluss der Menge des Wasserdampfes erkennen, welcher zugegen ist;

[1]) Trans. Roy. Soc. **175.** 617 (1884); Journ. Chem. Soc. **49.** 94 u. 384 (1886).

als nämlich das Kohlenoxydknallgas mit $P_2O_5$ oder $H_2SO_4$ getrocknet oder mit Wasserdampf vom Sättigungsdrucke, wie er den Temperaturen 10°, 35°, 60° entspricht, versetzt war, betrug die Geschwindigkeit der Explosion in diesen fünf Fällen 36, 119, 175, 244, 317 m pro Sekunde.

Als anstatt des Wasserdampfes fremde Gase dem Kohlenoxydknallgase beigemischt wurden, trat in allen Fällen, wo jene Wasserstoff enthielten ($H_2S$, $C_2H_4$, $H_2CO_2$, $NH_3$, $C_5H_{12}$, $HCl$), beim Durchschlagen des Funkens Explosion ein, nicht aber in den übrigen ($SO_2$, $CS_2$, $CO_2$, $N_2O$, $C_2N_2$, $CCl_4$).

Nach der Auffassung von Dixon, sowie von L. Meyer[1]) beruht die für die Verbrennung des Kohlenoxydknallgases förderliche Wirkung des Wasserdampfes darauf, dass die Reduktion des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd und die Verbrennung des Wasserstoffknallgases bei sehr viel niedererer Temperatur mit zur Verpuffung hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht, als die Entzündung des Kohlenoxydknallgases; der Wasserdampf wirkt also als Sauerstoffüberträger im Sinne der beiden Gleichungen

$$(1)\ CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
$$(2)\ 2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$

welche auf Umwegen zu dem Resultate

$$(3)\ 2CO + O_2 = 2CO_2$$

führt; nur bedarf es eben bei (3) einer viel grösseren Temperatursteigerung als bei (1) und (2), um einen für Eintritt einer Explosion hinreichend beschleunigten Reaktionsverlauf zu erzielen. — In anderen Fällen versagt aber diese Erklärung, wofür besonders Baker[2]) zahlreiche Beispiele erbracht hat; so bilden Chlorwasserstoff und Ammoniak kein Chlorammonium und der Dampf des Chlorammoniums dissociirt sich nicht, wenn für möglichste Trockenheit gesorgt wird. Die besondere Rolle, die das Wasser hiernach als katalytisches Agens zu spielen scheint, erinnert an die ausnehmend hohe dissociirende Kraft des flüssigen Wassers.

**Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionen.** Die Geschwindigkeit, mit der sich die Explosion entzündlicher Gasgemische fortpflanzt, war seit etwa einem Jahrzehnt der Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen französischer Forscher, in erster Linie Berthelot, Vieille, Mallard und Le Chatelier. Insbesondere wies Berthelot nach, dass jene Geschwindigkeit unabhängig ist vom Drucke, vom Durchmesser der Röhren, in welchen sich das Knallgasgemisch befindet, sowie von dem Materiale, aus welchem jene gefertigt sind, dass sie also eine für jedes Gemisch charakteristische Konstante (Berthelot nennt sie „Explosionswelle") darstellt, deren Bestimmung hohes Interesse beansprucht.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19.** 1099 (1884).

[2]) Journ. chem. Soc. 1894, p. 611; Chem. News **69.** 270 (1894).

In folgender Tabelle sind einige von Berthelot, sowie neuerdings von Dixon[1]) erhaltene Zahlen neben einander gestellt.

| | Berthelot | Dixon | berechnet |
|---|---|---|---|
| $H_2 + O$ | 2810 | 2821 | 2830 |
| $H_2 + N_2O$ | 2284 | 2305 | 2250 |
| $CH_4 + 4O$ | 2287 | 2322 | 2427 |
| $C_2H_4 + 6O$ | 2210 | 2364 | 2517 |
| $C_2H_2 + 5O$ | 2482 | 2391 | 2660 |
| $C_2N_2 + 4O$ | 2195 | 2321 | 2490 |

Die Uebereinstimmung der Werthe Dixon's mit den älteren Beobachtungen Berthelot's ist befriedigend. Ebenso entfernen sich von den beobachteten nicht allzusehr die nach Berthelot berechneten Werthe, welcher die mittlere molekulare Geschwindigkeit der Verbrennungsprodukte mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion identifizirt und jene aus der Temperatur im Augenblicke der Explosion ableitet; die Verbrennungstemperatur ist ihrerseits (wenn man von Wärmeverlust während der Verpuffung und einer etwaigen Dissociation absieht) durch die Verbrennungswärme und Wärmekapazität des explodirenden Gasgemisches gegeben.

Während also durch die bisherigen Versuche vollkommen sicher festgestellt ist, dass die Explosionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme eine für sie etwa in gleicher Weise charakteristische Grösse ist, wie die Schallgeschwindigkeit für eine Gasart, ja letzterer vielleicht nahe verwandt ist, so bleibt diese Frage noch offen für in anderen Aggregatzuständen befindliche Sprengstoffe; es hat erst in neuester Zeit Berthelot[2]) die Frage in Angriff genommen, ob flüssige und feste Explosivstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen. Es ist begreiflich, dass messende Versuche, angestellt mit den wirksamsten Sprengstoffen, die wir kennen, selbst für einen muthigen Experimentator nicht gerade Verlockendes bieten; man wird nicht ohne Staunen von der soeben erwähnten Untersuchung des französischen Forschers Kenntniss nehmen.

Für die Explosion sind in erster Linie charakteristisch die Wärmeentwicklung und die Volumänderung. Die folgende Tabelle enthält für die daneben stehenden Sprengstoffe diese Grössen und zwar bedeuten die unter „Volum" angeführten Zahlen dasjenige der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei 0° von einem Gramm des Sprengstoffs; die damit verbundene Wärmeentwicklung steht in der letzten Kolumne.

[1]) Chem. News **64.** 70 (1891).
[2]) Compt. rend. **112.** 16; ausführl. Ann. chim. phys. [6] **23.** 485 (1891).

| Sprengstoff | Volum | Wärmeentw. |
|---|---|---|
| Methylnitrat . . . . . . | 870 ccm | 1431 Cal. |
| Nitroglycerin . . . . . . | 713 „ | 1459 „ |
| Nitromannit . . . . . . . | 692 „ | 1427 „ |
| Schiessbaumwolle . . . . . | 859 „ | 1010 „ |

Wenn die obigen Sprengstoffe in ihrem eigenen Volum explodirten, so würde der Druck annähernder Schätzung zufolge auf etwa 10000 kg pro Quadratcentimeter steigen.

Die Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in flüssigem Methylnitrat fortpflanzte, das sich in langen Röhren von einigen Millimetern Lumen befand, geschah nach der von Berthelot schon früher vielfach benützten chronographischen Methode. Sie betrug für Kautschukröhren 1616, für Glasröhren 1890 bis 2482, für Röhren aus Britanniametall 1230, aus Stahl 2100 m pro Sekunde. Die Röhren barsten in allen Fällen bei der Explosion und zwar wurden sie meistens in lange Streifen zerrissen; die gläsernen wurden natürlich zu Staub zermalmt. Je fester die Röhre ist, um so schneller pflanzt sich die Explosion im Grossen und Ganzen fort; ob man konstante Zahlen erhalten würde, wenn die Röhren nicht bersten würden, lässt sich nicht entscheiden, weil man solche Röhren nicht herstellen kann; Berthelot vermuthet, dass die Explosionsgeschwindigkeit in diesem Falle der Schallgeschwindigkeit in flüssigen Körpern annähernd gleich werden, also auf ca. 5000 m steigen würde.

Für Nitroglycerin in Bleiröhren ergab sich die Geschwindigkeit zu 1300 m, für Dynamit zu 2500 m; die physikalische Natur der Sprengstoffe ist also von grosser Bedeutung. Mit diesem Resultate ist die grosse Geschwindigkeit in festen Sprengmitteln, wie Nitromannit (7700), Pikrinsäure (6500) oder Schiessbaumwolle (bei dichter Ladung bis zu 5400) in Parallele zu stellen.

## V. Kapitel.

# Thermochemie V. Wärme und chemische Energie.

**Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrthümliche Deutung der Wärmetönungen.** Im Vorangegangenen sind die wichtigsten Gesetze besprochen worden, welche sich aus der Anwendung der Energielehre auf den chemischen Umsatz ergeben; in dem Gesetze von der Konstanz der Wärmesummen (Ausdruck des ersten Hauptsatzes) und in der Gleichung der Reaktionsisochore (einfachster Ausdruck des zweiten Hauptsatzes) haben wir Ergebnisse der Forschung zu erblicken, die einerseits auf dem sichersten theoretischen Fundamente

ruhen, welches je zum Aufbau eines naturwissenschaftlichen Lehrgebäudes diente, und andrerseits an der Erfahrung allseitige Stütze fanden, so dass sie als ein von allen Seiten gesicherter Besitz der Wissenschaft anzusehen sind. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, dass jede künftige Verwandtschaftslehre neben dem Gesetze der Massenwirkung (Reaktionsisotherme) jene Folgerungen der Energielehre als die leitenden Prinzipien wird anerkennen müssen.

In der That hat die mangelhafte Berücksichtigung dieser Prinzipien, wie die Geschichte der theoretischen Chemie in den letzten beiden Dezennien lehrt, zu einem verhängnissvollen Irrthume geführt, dessen Folgen besonders in den Arbeiten einer in blindem Autoritätsglauben befangenen französischen Schule bis auf den heutigen Tag überall zu finden sind. Dieser Irrthum verdankt seine Entstehung einer Auffassung, welche in mannigfacher Weise und in den verschiedensten Gebieten anzutreffen ist und deren Bekämpfung wiederholt die grösste Mühe bereitet hat, der Auffassung nämlich, dass die Wärmetönung (Wärmeentwicklung vermehrt um die äussere Arbeit), mit welcher eine in der Natur vor sich gehende Veränderung sich vollzieht, als das Maass der Kraft angesehen wird, welche das betreffende System in den neuen Zustand hineintreibt. Im Sinne dieser Anschauung würde man als das Maass der gegenseitigen Affinität, welche zwischen reagirenden Stoffen besteht, die Wärmetönung anzusehen haben, welche mit der Reaktion verbunden ist, und man würde schliessen müssen, „dass jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe Veranlassung giebt, welche die grösste Wärmemenge entwickeln".

Dieser Satz wurde 1867 von dem genialen Experimentator Berthelot ausgesprochen (nachdem bereits Thomsen 1854 eine ähnliche Vermuthung geäussert hatte) und von ihm späterhin [1]) nicht nur zum leitenden Prinzip der Thermochemie, sondern der gesammten chemischen Mechanik erhoben; der Satz fand längere Zeit auch im Auslande die gleiche unbedingte Anerkennung, deren er sich bis vor Kurzem bei der Schule Berthelot's erfreute, trotzdem von den verschiedensten Seiten (Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann u. A.) vom theoretischen wie experimentellen Standpunkte aus seine Unhaltbarkeit erwiesen wurde.

Da die Nachwehen, welche die Geburt dieses Schmerzenskindes der theoretischen Chemie im Gefolge hatte, auch in Deutschland bis auf den heutigen Tag nicht überwunden sind, so wollen auch wir den von Berthelot als „troisième principe" oder „principe du travail maximum" bezeichneten Satz einer kurzen Kritik unterwerfen, um hieran anknüpfend die Beziehungen zwischen Affinität und Wärmetönung zu besprechen, zu welchen die moderne Energielehre mit unabweislicher Konsequenz hinführt.

---

[1]) Essai de mécanique chimique. Paris 1878.

**Standpunkt der Thermodynamik.** Um zunächst die Folgerungen des Berthelot'schen Satzes vom Standpunkte der Thermodynamik zu prüfen, beachten wir, dass nach dem S. 17 mitgetheilten Prinzipe jeder ohne Zuführung fremder Energie sich abspielende Vorgang, also auch jede von selbst verlaufende chemische Reaktion, nur in dem Sinne vor sich gehen kann, in welchem äussere Arbeit zu gewinnen ist; wenn also die Wärmetönung $q$ in jedem Falle für den Sinn der Reaktion ausschlaggebend wäre, so müsste sie auch das Maass der maximalen Arbeit $A$ repräsentiren, welche beim (isotherm und in umkehrbarer Weise) vollzogenen Umsatze gewonnen werden könnte, d. h. es müsste

$$A = q$$

sein.

Die Anwendung der Gleichung (S. 25) $A - U = T\frac{dA}{dT}$ liefert dann aber sofort

$$\frac{dq}{dT} = 0,$$

und wir gelangen zu der nothwendigen (nicht hinreichenden) Bedingung für die Gültigkeit des Satzes von Berthelot, dass die Wärmetönung von der Temperatur unabhängig sein müsste.

Dieser Satz wird nun aber von der Erfahrung in keiner Weise bestätigt; vielmehr variirt die Wärmeentwicklung in allen den Fällen, wo Flüssigkeiten und Gase in Reaktion treten, wegen des nicht unbeträchtlichen Unterschiedes zwischen der spezifischen Wärme der reagirenden und der entstehenden Substanzen sehr merklich mit der Temperatur (S. 547) und wir haben dementsprechend zu schliessen, dass die Wärmetönung, die mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, keineswegs der maximalen äusseren Arbeit entspricht, die bei einem isothermen Verlaufe der Reaktion gewonnen werden kann. Anders liegt die Sache freilich bei dem Zusammentritt fester Stoffe zu einem ebenfalls im festen Aggregatzustande befindlichen neuen Komplexe; hier fanden wir in der That die Wärmetönung von der Temperatur so gut wie unabhängig, und es wäre hier, wenn auch keineswegs nothwendig, so doch wenigstens nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die unter gewöhnlichen Umständen in Wärme umgesetzte Energie bei geeigneter Ausnützung des Reaktionsvorganges vollständig in Gestalt von mechanischer Energie gewonnen werden könnte.

Wenn $A$, die maximale Arbeit, von der Temperatur unabhängig ist, so muss nothwendig $A = q$ sein; letztere Bedingung ist also identisch mit dem Prinzip der grössten Arbeit, aber sie findet sich nicht erfüllt. Ferner ergiebt sich folgende Bemerkung als nothwendige Folge der obenstehenden Formel: Gleichheit von maximaler Arbeit $A$ und Wärmetönung $q$ kann auch, ohne dass der Temperaturkoefficient von $A$, nämlich $\frac{dA}{dT}$, gleich Null wird, dadurch erzeugt werden, dass

der andere Faktor des auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Gliedes, nämlich $T$, verschwindet. Beim absoluten Nullpunkt[1]) werden also maximale Arbeit und Wärmetönung identisch. Bei diesem Temperaturpunkte gilt der Satz von Berthelot unumschränkt, indem hier nur vollständig und exotherm verlaufende Reaktionen möglich sind; je mehr wir uns von ihm entfernen, mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit sind endothermische Vorgänge zu erwarten. Thatsächlich sind im Grossen und Ganzen bei niederen Temperaturen die unter Wärmeentwicklung sich abspielenden chemischen Vereinigungen (Associationen), bei hohen Temperaturen die unter Wärmeabsorption vor sich gehenden Spaltungen (Dissociationen) vorwiegend anzutreffen[2]).

**Standpunkt der Kinetik.** Vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie sieht sich die Sache kurz folgendermaassen an. Wenn die Kräfte, welche zwischen den Atomen im Molekül und zwischen verschiedenartigen Molekülen wirksam sind, mit der Temperatur sich nicht ändern, wie es z. B. bei der Newton'schen Gravitation und der elektrostatischen oder elektrodynamischen Wechselwirkung der Fall ist, und wenn ferner bei einer chemischen Umsetzung der Vorrath potentieller Energie, welchen die Existenz jener Kräfte bedingt, diejenige Abnahme erfährt, welche wir als Wärmeentwicklung thermochemisch bestimmen, so würde in der That letztere der maximalen Arbeit äquivalent sein, die bei der chemischen Umsetzung gewonnen werden kann, und die Erfüllung dieser Voraussetzungen würde in der That die unbedingte Gültigkeit von Berthelot's Prinzip zur Folge haben.

Von diesen beiden Bedingungen aber ist die zweite sicherlich nicht erfüllt; da aller Wahrscheinlichkeit nach die Atome ziemlich komplizirte Gebilde sind und sicherlich die Atome im Molekül eine nicht unerhebliche Menge kinetischer Energie besitzen, so kann keinesfalls die bei einem chemischen Prozess entwickelte Wärmemenge einfach der Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, entsprechen, wie etwa beim Fallen eines Steines zur Erde die Abnahme der potentiellen Energie des Systems Erde und Stein in Gestalt von Wärme erscheint, welche durch die von ihrer gegenseitigen Anziehungskraft geleistete Arbeit erzeugt ist; bei der Verbindung zweier Moleküle zu einem neuen grösseren Moleküle werden vielmehr neben der Wärmemenge, welche durch die Arbeit ihrer gegenseitigen Wechselwirkung frei wird, im allgemeinen noch andere Energieumsetzungen eintreten, welche in den Veränderungen der kinetischen Energie ihrer Atome bestehen und über deren Beitrag zur beobachteten Wärmetönung von vornherein sich gar nichts aussagen lässt.

---

[1]) Dass etwa daselbst $q$ (und somit auch $A$) gleich Null werden sollte, ist mehr als unwahrscheinlich.

[2]) van't Hoff, Études 174.

**Ergebnisse des Experiments.** In der That lehrt denn auch der kritische und mit hinreichender Vorsicht durchgeführte Vergleich der thermochemischen Daten mit dem Reaktionsverlaufe, dass keineswegs die Richtung des chemischen Umsatzes nothwendiger Weise mit derjenigen zusammenfällt, in welcher die Reaktion exothermisch verläuft[1]. Bringen wir äquivalente Mengen von Salzsäuregas und gasförmigem Ammoniak in einen gegebenen Raum, so wird ein Theil zu festem Salmiak zusammentreten und zwar wird die Bildung dieses Stoffes so weit vor sich gehen, als es seiner Dissociationsspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht; bringen wir hingegen die beiden obigen Substanzen in Gestalt festen Salmiaks bei der gleichen Temperatur in einen hinreichend grossen Raum, so zersetzt sich der gleiche Stoff, der im ersten Falle sich bildete, in seine beiden Dissociationsprodukte. Im ersten Falle stossen wir auf eine exothermische, im zweiten Falle auf eine endothermische Reaktion. Und ganz allgemein können wir sagen, dass von den zahlreichen Beispielen der umkehrbaren Reaktionen jedes einzelne genügen würde, um die Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot zu widerlegen; denn wenn der Verlauf einer Reaktion im einen Sinne exothermisch ist, so muss ihre Umkehrung eine enthothermische sein, und wenn nur der erstere möglich wäre, so dürfte es nur vollständig verlaufende Reaktionen und somit überhaupt keinen chemischen Gleichgewichtszustand geben. Nach dem, was wir im dritten Buche hierüber erfahren haben, müssen wir Ostwald[2] unbedingt beistimmen, der die Aufstellung des Berthelotschen Prinzipes als eine Rückkehr zur Verwandtschaftslehre Bergmann's (S. 404) bezeichnet.

Berthelot selber hat denn auch die Unzulänglichkeit seines Prinzips in der oben mitgetheilten Fassung schon früh bemerkt; er hat deshalb die Beschränkung hinzugefügt, dass nur in den Fällen ein chemisches System demjenigen Endzustande zustrebt, welches die grösste Abnahme an Gesammtenergie gegen den anfänglichen besitzt, in denen nicht die Dazwischenkunft einer fremden Energieäusserung störend eingreift; auf die arg misslungenen Versuche, jeden unter Wärmeabsorption verlaufenden Vorgang auf einen Eingriff einer fremdartigen (nicht chemischen) Energie zurückzuführen, welche in Berthelot's Entwicklungen häufig die Rolle eines deus ex machina spielt, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Es darf jedoch nicht unterlassen werden, der energischen Abwehr der Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot den Hinweis darauf hinzuzufügen, dass im Grossen und Ganzen allerdings der Eintritt von Reaktionen, welche Wärme entwickeln, mit bedeutend grösserer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, als derjenige endothermischer Reaktionen, dass also sehr häufig der Sinn der chemischen

---

[1]) Vgl. insbesondere Rathke, Abhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Halle **15** (1881); Beibl. z. Wied. Ann. **5**. 183.

[2]) Allg. Chem. II. 614 (1887).

Kräfte mit dem zusammenfällt, in welchem ein chemischer Vorgang unter Wärmeentwicklung verläuft.

Diese Regel, die wir als ein unbedingtes Naturgesetz durchaus verwerfen mussten, trifft in der That denn doch gar zu häufig ein, als dass wir sie gänzlich ignoriren dürften; die unbedingte Anerkennung wäre daher nicht verkehrter, als ihre gänzliche Ausserachtlassung. Man zweifelt ja nirgends in der Naturforschung daran, dass in einer Regel, die in vielen Fällen stimmt, in einzelnen freilich versagt, ein richtiger Kern enthalten ist, der nur noch harrt, aus einer verschleiernden Hülle herausgeschält zu werden, und gerade in unserem Falle scheint es sehr wohl möglich, dass in geklärter Form Berthelot's Prinzip einst wieder zur Geltung kommen wird. Da es sich hier um eine Frage von so weittragender Bedeutung handelt, wie es nur wenige in der chemischen Forschung überhaupt giebt, so wollen wir versuchen, die etwas gar zu allgemein gehaltene Regel Berthelot's zu spezialisiren und in einfachere Sätze aufzulösen.

Zunächst muss vor einer Verwechslung gewarnt werden, die bei derartigen Betrachtungen wohl passiren kann; da Wärmeentwicklung in Folge der damit verbundenen Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit stets erhöht, Wärmeabsorption sie umgekehrt stets erniedrigt, so tragen exothermische Reaktionen, falls man nicht künstlich das Reaktionsgemisch auf konstanter Temperatur erhält, ein begünstigendes, endothermische umgekehrt ein hemmendes Moment in sich. Dies bereits S. 620 besprochene Phänomen ist jedoch ersichtlich für die Frage nach den Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie gänzlich sekundärer Natur.

Beim analytischen wie beim präparativen Arbeiten bedient man sich mit Vorliebe der glatt und vollständig verlaufenden Reaktionen; meistens erklärt sich dieser vollständige Verlauf daraus, dass aus dem, sei es gasförmigen, sei es flüssigen Reaktionsgemisch Stoffe entweichen und so indirekt dadurch, dass sie den Kampfplatz verlassen, den vollständigen Sieg der gegnerischen Reaktion ermöglichen. Gerade solche Reaktionen sind es auch, für die Berthelot's Prinzip am häufigsten zutrifft; wollte man es auf den eigentlichen chemischen Gleichgewichtszustand anwenden, wie er ohne solche Abscheidungen der reagirenden Bestandtheile sich herstellte, so würde es noch viel häufiger versagen.

Nun aber besitzen diejenigen Stoffe die grössten Chancen, aus dem Reaktionsgemisch auszuscheiden, deren Dampfspannung oder Löslichkeit den geringsten Werth besitzt. Die S. 317 besprochene Regel können wir nun aber auch dahin formuliren, dass im Grossen und Ganzen die Dampfspannung um so kleiner [1], je grösser die Kondensationswärme ist, und ferner erkannten wir S. 554, dass die Präcipitationswärme um so grösser, je kleiner die Löslichkeit ist. Beide Regeln können wir also dahin zusammenfassen, dass ein Stoff unter

[1] Nach Le Chatelier (Compt. rend. **102.** 1243, 1886) gilt für Dissociationsspannung und Dissociationswärme fester Stoffe ein analoger Satz.

*sonst gleichen Umständen um so mehr Aussicht hat, sich zu bilden, je grösser seine Kondensationswärme ist.* Hierin scheint mir wesentlich das Moment zu liegen, das die häufige Gültigkeit der *Berthelot*'schen Regel bedingt.

Wenn also Chlorsilber beim Uebergiessen mit der Lösung eines Bromids grossentheils in Bromsilber übergeführt wird, so würde sich dies nach *Berthelot* daraus erklären, dass letzterer Stoff eine grössere Präcipitationswärme besitzt (20300), als ersterer (15800); wir hingegen haben S. 599 die Nothwendigkeit dieser Reaktion unabhängig von allen thermochemischen Daten aus dem Gleichgewichte in der Lösung und aus der geringeren Löslichkeit des Bromids abgeleitet. Zwar ist die Anwendung des *Berthelot*'schen Satzes im allgemeinen erheblich einfacher, schon deshalb, weil die Daten der Rechnung viel vollständiger vorhanden sind; allein sie giebt häufig falsche Resultate und vermag nie etwas über die *Ausbeute* der betreffenden Reaktion vorherzusagen. So vermag sie nicht zu erklären, warum im obigen Beispiel das Chlorsilber nicht *vollständig* in Bromsilber übergeführt wird, was wir nicht nur als Nothwendigkeit erkannten, sondern sogar quantitativ theoretisch zu bestimmen wussten. Welche von den beiden Methoden höheren *wissenschaftlichen* Werth besitzt, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen [1]).

Als schliessliches Ergebniss unserer Erwägungen können wir Folgendes hinstellen. Dem „Prinzip der maximalen Arbeit" liegt ein Naturgesetz versteckt zu Grunde, dessen weitere Klarstellung höchste Wichtigkeit besitzt. In seiner bisherigen Form angewandt, liefert es unzweifelhaft bisweilen geradezu *falsche* Resultate; häufiger aber verlaufen die chemischen Prozesse, besonders die sogenannten nichtumkehrbaren Reaktionen, seinen Forderungen gemäss. Keineswegs darf daher gegen die vorsichtige Verwendung des *Berthelot*'schen Satzes als einer *erfahrungsgemäss häufig stimmenden Regel* Einspruch erhoben werden, deren man sich etwa mit dem gleichen Zutrauen bedienen mag, wie man aus dem Steigen des Barometers auf gutes Wetter schliesst; nur ihre Erhebung zum leitenden Prinzip der Thermochemie wäre ein totaler Missgriff.

**Maass der Affinität.** Im vorstehenden Abschnitt ist der Nachweis geführt worden, dass die Wärmetönung einer Reaktion keineswegs als Maass der Kraft, welche ihren Fortschritt hervorruft, oder als Maass der Affinität, welche die reagirenden Stoffe zu einander besitzen, dienen kann; die Ueberschätzung, w[illegible] die Wärmeentwicklung chemischer Prozesse in ihrer Bedeu[illegible]r die chemische Mechanik bisher wiederholt erfahren hat, trägt[illegible]m daran Schuld, dass weder die experimentellen Forschungen [illegible]mochemie noch

---

[1]) Bemerkenswerth ist, dass auch die Wärme[illegible] in koncentrirten Lösungen nach S. 162 mit den Aenderungen der f[illegible] zusammenfallen und daher *Berthelot*'s Regel gehorchen müssen.

ihre theoretische Verwerthung diejenigen Früchte für die Verwandtschaftslehre getragen haben, welche des gerade auf dies Gebiet aufgewandten Fleisses und Scharfsinnes würdig wären. Allein es scheint als ein sicherer Erfolg der bisherigen vielfach vergeblichen Bemühungen wenigstens derjenige erreicht zu sein, dass wir über den nunmehr einzuschlagenden Weg, auf welchem am ehesten gehofft werden kann, zu einer tieferen Erkenntniss der Beziehungen zwischen stofflichem Umsatz und den ihn begleitenden Energieänderungen zu gelangen, nicht mehr in Zweifel sein können.

Dass nicht etwa die Geschwindigkeit eines Reaktionsverlaufs ein Maass der chemischen Affinität ist, bedarf nach dem Früheren keines besonderen Beweises; sie hängt ja wesentlich von den sozusagen zufälligen Reibungswiderständen ab, die sich dem Verlaufe der Reaktion entgegenstellen. Die Behauptung, Jod hätte bei 400° eine grössere Verwandtschaft zum Wasserstoff, als Sauerstoff, weil bei dieser Temperatur ersterer Stoff merklich schneller einwirkt, als letzterer, wäre ebenso unvorsichtig, wie wenn man die Leistungsfähigkeit zweier Motoren nach ihrer Tourenzahl bemessen wollte. Wenn den interessanten Versuchen von Raoul Pictet[1]) zufolge z. B. metallisches Natrium bei —80° nicht auf wässerigen Alkohol einwirkt, so darf man daraus zunächst noch nicht schliessen, dass die chemische Affinität des Natriums zum Wasser sehr viel geringer wäre, als bei gewöhnlicher Temperatur; dieser Schluss wäre erst gestattet, wenn der Nachweis erbracht worden wäre, dass aus einer Lösung von Natron in wässerigem Alkohol hindurchgeleiteter Wasserstoff metallisches Natrium zur Abscheidung brächte (was sicherlich nicht der Fall sein wird). Vor der Hand ist die nächstliegende Deutung jener Versuche natürlich einfach die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die grosse Temperaturerniedrigung entsprechend vermindert worden ist, dass also Wasser und Natrium bei —80° die gleiche (scheinbare) Indifferenz zeigen, wie Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen[2]).

Da jeder chemische Prozess, wie überhaupt jeder Naturvorgang (S. 17), ohne Zufuhr äusserer Energie nur in dem Sinne sich abspielen kann, in welchem er äussere Arbeit zu leisten im Stande ist, und da man ferner an ein Maass der chemischen Affinität die unbedingte Anforderung zu stellen hat, dass jeder Vorgang im Sinne der Affinität sich vollziehe, so werden wir keine Bedenken tragen, **die maximale äussere Arbeit eines chemischen Prozesses („Aenderung der freien Energie") als das Maass der Affinität festzusetzen.** Die klar vorgezeichnete Aufgabe der Thermochemie ist es daher, die Messungen des Betrages der Aenderungen der freien Energie, welche mit einem chemischen Prozesse verbunden sind, mit möglichster Ge-

[1]) C[illegible]ntralbl. 1893 I S. 458.

[2]) D[illegible] gleich nach dem Bekanntwerden von mir gegebene Deutung der Picte[illegible]ersuche (Jahrbuch der Chemie II S. 41, 1893) ist inzwischen durch eine[illegible]n Dorn u. Völlmer (Wied. Ann. **60.** 468, 1897) vollkommen bestätigt.

nauigkeit und möglichst im gleichen Umfange durchzuführen, in welchem man die Aenderungen der Gesammtenergie durch Messung der Wärmetönungen erforscht hat [1]). Wenn diese Aufgabe gelöst ist, so wird es ermöglicht werden, im Voraus anzugeben, ob eine Reaktion unter der betreffenden Bedingung sich vollziehen kann oder nicht. Jede Reaktion geht nur im Sinne einer Abnahme der freien Energie, d. h. im Sinne der oben definirten Affinität vor sich.

Um die Aenderung der freien Energie, welche mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, kennen zu lernen, müssen wir den Umsatz isotherm und reversibel vor sich gehen lassen, wodurch wir unmittelbar zur Kenntniss der gesuchten maximalen äusseren Arbeit gelangen, welche aus ihm gewonnen werden kann. Denken wir uns den Umsatz unter den bezeichneten Bedingungen auf mehreren Wegen vor sich gehend, so muss die Aenderung der freien Energie stets die gleiche sein; anderenfalls könnten wir uns ja den Umsatz auf einem Wege vollzogen, auf dem anderen wieder rückgängig gemacht denken und wir würden so zu einem umkehrbaren isothermen Kreisprozesse gelangen, mittels dessen beliebig viel äussere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen werden könnte, was dem zweiten Hauptsatze widerstreitet. Wir gelangen so zu dem Satze: Die Aenderung der freien Energie chemischer Prozesse ist von dem Wege unabhängig, auf welchem der Umsatz sich vollzieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Systems eindeutig bestimmt — ein Satz, welcher das Analogon zum Gesetze der Konstanz der Wärmesummen (S. 546) bildet.

Hieraus folgt dann unmittelbar, dass man mit den Aenderungen der freien Energie genau so wie mit denen der Gesammtenergie rechnen darf. Es muss also z. B. die Aenderung der freien Energie bei einem chemischen Prozesse gleich der Summe der freien Bildungsenergieen der neu gebildeten vermindert um die Summe der freien Bildungsenergieen der umgesetzten Molekülgattungen sein, wenn wir unter der „freien Bildungsenergie“ einer Verbindung die maximale Arbeit verstehen, welche man beim Zusammentritt der in ihr enthaltenen Elemente zu dieser Verbindung erhalten kann; diese Grösse spielt also die entsprechende Rolle in der Chemie der Aenderungen der freien Energie, welche den Bildungswärmen in der Thermochemie zukommt, und es wird auf ihre Ermittelung besonderes Gewicht gelegt werden müssen.

**Methoden der Affinitätsbestimmung.** Eine Methode sehr allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung der Affinität einer Reaktion haben wir bereits in der Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den reagirenden Stoffen kennen gelernt; es war ja die Aenderung der freien Energie $A$ (S. 595)

$$A = RT \ln K;$$

[1]) Vgl. van't Hoff, Kongl. Svenska Akad. Hand. 1886 S. 50.

handelt es sich um eine Dissociation, so bedeutet $K$ die Dissociationskonstante und es wird der negative Werth von $A$ die freie Bildungsenergie der Verbindung. Wenn uns die Dissociationskonstanten sämmtlicher reagirender Verbindungen bekannt sind, so kennen wir die Affinität sämmtlicher Reaktionen zwischen ihnen, ein Satz, für den die im Kapitel IV des vorigen Buches durchgeführte Behandlung der Reaktionen zwischen Elektrolyten ein ausgezeichnetes Beispiel bildet [1]).

Eine zweite Methode von grosser Einfachheit und Genauigkeit zur Bestimmung der Affinität wird uns das folgende Kapitel in der Bestimmung der elektromotorischen Kraft galvanischer Kombinationen erbringen; hiervon liegt bereits eine sehr bemerkenswerthe Anwendung von St. Bugarszky [2]) vor.

Welche Wichtigkeit Affinitätsbestimmungen der soeben dargelegten Art besitzen, dafür mag folgendes Beispiel anstatt vieler eine Illustration liefern. Die Verbrennung von Kohlenstoff ist bekanntlich diejenige Reaktion, deren Arbeitsfähigkeit die Triebkraft der Mehrzahl unserer Motoren liefert. Die Affinität dieser Reaktion, d. h. die maximale äussere Arbeit, die ein g-Atom Kohlenstoff (= 12 g) bei der Verbrennung zu Kohlensäure zu liefern im Stande ist, kennen wir nicht und wir kennen daher auch noch nicht die Leistungsfähigkeit einer mit grösstmöglichem Nutzeffekt arbeitenden idealen Maschine, die durch Kohle gespeist wird.

Folgender Weg würde etwa zur Lösung dieser Aufgabe zu führen geeignet sein. Wir kennen das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff (S. 416 und 607), d. h. die Affinität $A_1$ der Reaktion

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + A_1$$

und zwar bei allen Temperaturen; andrerseits theilt Rathke (S. 631) mit, dass nach seiner Beobachtung bei Behandlung von Kohlensäure durch glühende Kohle keine vollständige Reduktion zu Kohlenoxyd stattfindet. Ein einziger quantitativer Versuch über das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und festem Kohlenstoff bei beliebiger Temperatur würde uns bei allen Temperaturen genau wie im obigen Falle die Affinität $A_2$ der Reaktion

$$C + CO_2 = 2CO + A_2$$

finden lassen. Die Addition beider Energiegleichungen liefert so indirekt

$$C + O_2 = CO_2 + A_1 + A_2,$$

d. h. die gesuchte Affinität der Verbrennung des Kohlenstoffs, die sich wegen der ungeheueren Kleinheit der Dissociation der Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenstoff einer direkten Bestimmung entzieht.

---

[1]) Vgl. dazu van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 3. 608 (1889).
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 14. 145 (1897).

## VI. Kapitel.

# Elektrochemie I. Allgemeine Thatsachen.

**Zufuhr elektrischer Energie.** Ausser in Gestalt von kinetischer Energie bewegter Materie, nämlich in Gestalt von Wärme (ungeordneter Bewegung der Moleküle) und in Gestalt von äusserer Arbeit (geordneter Bewegung der Moleküle), deren Wirkungen auf den chemischen Umsatz den hauptsächlichen Inhalt der vorstehenden Kapitel bildeten, vermag ein chemisches System noch in zweierlei anderer Form Energie aufzunehmen oder abzugeben, nämlich einerseits in Gestalt von Schwingungen des hypothetischen Mediums, welches wir den Lichtäther nennen, und zweitens in Gestalt von elektrischer Energie, deren Zufuhr aller Wahrscheinlichkeit nach durch das gleiche Medium vermittelt wird. Die Betrachtung des Einflusses, welchen Zufuhr oder Abgabe von elektrischer Energie oder von Aetherschwingungen auf den Zustand eines chemischen Systems ausübt, bildet den Gegenstand der Elektrochemie und der Photochemie, welchen Zweigen der theoretischen Chemie die nachfolgenden Kapitel gewidmet sind.

Zusammenhängende Darstellungen der Elektrochemie aus neuerer Zeit verdankt man Le Blanc, „Lehrbuch der Elektrochemie“ (Leipzig 1896), und H. Jahn, „Grundriss der Elektrochemie“ (Wien 1895); im ersteren dieser beiden vorzüglichen Werke ist die Elektrochemie mehr vom chemischen, im zweiten mehr vom mathematisch-physikalischen Standpunkt behandelt. Einen kurzen, doch inhaltsreichen Abriss der Elektrochemie verdankt man W. Loeb, „Grundzüge der Elektrochemie“ (Leipzig 1897). Für ein eingehenderes Studium sei auf den zweiten Band von Ostwald's „Lehrbuch der Allgemeinen Chemie“, 2. Aufl., verwiesen. Schliesslich sei noch auf das vortreffliche Werkchen von R. Lüpke, „Grundzüge der Elektrochemie“, 2. Aufl. (Berlin 1896) aufmerksam gemacht, das besonders eine Reihe instruktiver Vorlesungsversuche enthält.

Die Zufuhr elektrischer Energie kann in zweierlei wesentlich verschiedener Weise erfolgen; wenn wir in die Nähe eines (den galvanischen Strom nicht leitenden) Systems einen elektrostatisch geladenen Körper bringen, so wird das System in einen gewissen Spannungszustand versetzt, welchen man als dielektrische Polarisation bezeichnet; ein Einfluss einer solchen auf den chemischen Gleichgewichtszustand ist zwar sicherlich vorhanden, kann aber nur minimal sein [1]; bis jetzt wenigstens sind noch keine Versuche mit positivem Resultate hierüber bekannt gegeben worden. Wohl aber sind seit

---

[1]) Dasselbe muss von den Wirkungen einer M[illegible]tisirung eines chemischen Systems gelten; auch hier ist bisher mit Sicherh[illegible] Beeinflussung des Gleichgewichts noch eine solche der Reaktionsges[illegible] nachgewiesen worden; vgl. z. B. M. Loeb, Am. Chem. Journ. **13.** 145 [illegible] Bucherer, Wied. Ann. **58.** 568 (1896). Die theoretische Behandlun[illegible]gen bietet übrigens keine Schwierigkeiten; das thermodynamische P[illegible]mponente (S. 612) wächst um die zugeführte dielektrische bezw. [illegible] Energie, woraus die Gleichgewichtsbedingung sofort folgt.

langem Erscheinungen bekannt, welche als die Wirkung schnell wechselnder dielektrischer Polarisationen aufzufassen sind, insbesondere die Verwandlung des Sauerstoffs in Ozon

$$3O_2 = 2O_3,$$

eine Reaktion, die im Ozonisator unter dem Einflusse sogenannter stiller Entladungen vor sich geht. Nach der neueren Auffassung übrigens, welche durch die Forschungen von Maxwell und neuerdings besonders von Hertz hervorgerufen ist und in Störungen der dielektrischen Polarisation nichts von den Aetherwellen, wie wir sie z. B. als Licht kennen, wesentlich Verschiedenes sieht, müsste die Ozonisirung des Sauerstoffs als ein photochemischer Prozess aufgefasst werden.

Viel genauer untersucht sind die stofflichen Veränderungen, welche durch Zuleitung eines von einer Elektricitätsquelle (galvanischem Element, Thermosäule, Dynamomaschine) gelieferten galvanischen Stroms in einem stofflichen Aggregate erzeugt werden. Während die erste, soeben angedeutete Art von Zufuhr elektrischer Energie ein nichtleitendes System voraussetzt, muss hier natürlich umgekehrt das System ein Leiter der Elektricität sein. Eine durch Zuleitung eines galvanischen Stromes erzeugte Veränderung nennen wir Elektrolyse, sofern dabei die Elektricität als solche ihre Wirkung äussert; die durch die blossen Wärmewirkungen, welche mit dem Transport von Elektricität stets verknüpft sind, hervorgerufenen Veränderungen, wie z. B. die Zersetzung der Kohlensäure und anderer Gase unter dem Einflusse heisser elektrischer Funken sind natürlich nicht als Elektrolyse zu bezeichnen.

**Elektrolytische Leitung.** Der Transport der Elektricität in leitenden Stoffen kann in zweierlei Weise erfolgen, mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie; letzteres geschieht in den „metallisch“, ersteres in den „elektrolytisch“ leitenden Stoffen, auch Leiter „erster“ und „zweiter“ Klasse genannt (S. 376). Die Natur der metallischen Leitung ist uns durchaus unbekannt; hingegen sind wir im Besitze eingehender Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyse, welche in der Geschichte der physikalischen und chemischen Disziplin so häufig die Rolle eines beide verknüpfenden Bandes gespielt hat; besteht sie ja doch in einer die stärksten Affinitäten überwindenden chemischen Zersetzung durch die elektrische Kraft, deren Studium seit Langem die Lieblingsbeschäftigung der Physik bildet.

In der Theorie der elektrolytischen Dissociation sahen wir (S. 340), wie die Verschiebung der freien (d. h. nicht mit einander zum elektrischneutralen Moleküle vereinigten) Ionen im Lösungsmittel, und zwar der positiven Ionen in der Richtung von der Anode zur Kathode, der negativen in der entgegengesetzten, in Folge elektrischer Kräfte den Vorgang der Stromleitung bildet; eine Lösung leitet also die Elektricität um so besser, je zahlreicher die Ionen vorhanden sind und je kleiner die Reibung ist, welche letztere bei ihrer Wanderung erfahren. Diese

Vorstellung ist unverändert auf jeden elektrolytisch leitenden Stoff zu übertragen, mag derselbe gasförmig, flüssig oder fest, einheitlich oder ein Gemisch sein.

Da eine wägbare Menge eines Stoffes unmöglich nur aus positiven oder nur aus negativen Ionen bestehen kann, weil dies eine Anhäufung so immenser Elektricitätsmengen bedeuten würde, dass sie in Folge ihrer gegenseitigen Abstossung sich sofort zerstreuen müsste, so kann nur ein zusammengesetzter Stoff (kein Element) die Fähigkeit elektrolytischer Leitung besitzen; und da die Moleküle des leitenden Stoffes elektrolytisch dissociirt sein müssen, damit freie Ionen vorhanden sind, die freien Ionen aber, je nachdem sie positiv oder negativ geladen sind, in zwei scharf unterschiedene Klassen sich sondern, so erkennt man die Nothwendigkeit, in den elektrolysirbaren Stoffen einen scharf ausgeprägten Dualismus ihrer Zusammensetzung zu statuiren (S. 272).

Die elektrische Ladung der Ionen ist gleich gross, gleichgültig, ob sie in Lösung oder in einem Stoffe einheitlicher Zusammensetzung vorkommen, wie daraus hervorgeht, dass Faraday's elektrolytisches Grundgesetz ebenso für geschmolzene Salze wie für wässerige Lösungen gilt.

Ueber die elektrolytische Leitung der Lösungen, speziell der wässerigen, wurde das Wichtigste bereits bei Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissociation und in der Verwandtschaftslehre (S. 466 ff.) abgehandelt. Das Leitungsvermögen einheitlicher Stoffe, wie z. B. geschmolzener Salze, ist offenbar ebenso wie bei Lösungen dem Dissociationszustande direkt und der Reibung der Ionen umgekehrt proportional; allein es war bisher noch nicht möglich, das beobachtete Leitungsvermögen nach diesen beiden Faktoren zu zerlegen, weil eine analoge Erscheinung, wie die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in Folge der Hittorf'schen Ueberführung bei den Lösungen, hier naturgemäss in Wegfall kommen muss. Wir sind daher auch noch nicht im Stande anzugeben, ein wie grosser Bruchtheil der insgesammt vorhandenen Moleküle eines geschmolzenen Salzes in die Ionen zerfallen ist, wenn die Beantwortung dieser Frage auf Umwegen auch lösbar erscheint[1]).

**Elektrolyse.** Wenn ein aus Leitern erster Klasse gebildetes System von einem galvanischen Strome durchflossen wird, so treten zwar an den Trennungsflächen von verschiedenartigen Leitern thermische Wirkungen auf (Peltiereffekt) und im ganzen Stromkreise wird Joule'sche Wärme entwickelt, aber eine stoffliche Veränderung ist mit dem Transporte der Elektricität nicht verbunden; passirt der galvanische Strom hingegen Leiter zweiter Klasse, so findet neben

[1]) Für das Wasser, das ja auch bei gewöhnlicher Temperatur ein wenn auch sehr schlechter Elektrolyt ist, wurde die Aufgabe in der That auf Umwegen gelöst; vgl. S. 475.

obigen Phänomenen einerseits eine Verschiebung von Materie statt (Wanderung der Ionen) und an den Grenzflächen von Leitern erster und zweiter Klasse spielen sich eigenthümliche chemische Prozesse ab, welche primär in einer Auflösung der Elektroden oder einer Abscheidung von Ionen des Elektrolyten bestehen, häufig sich aber durch sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgeschiedenem Produkte kompliziren.

Wenn zwei gleichartige metallische Elektroden in einen Elektrolyten (Lösung, geschmolzenes oder festes Salz) tauchen, so berechnet sich die Stromstärke $i$ in einem von der elektrolytischen Zelle, deren Widerstand $w$, und einer Elektricitätsquelle, deren elektromotorische Kraft $E$ und deren Widerstand $W$ betragen möge, gebildeten Stromkreise nach dem Ohm'schen Gesetze zu

$$J = \frac{E}{W + w},$$

wofern durch den Strom in der elektrolytischen Zelle keine derartigen Veränderungen erzeugt werden, dass die elektrolytische Zelle elektromotorisch wirksam wird. Gewöhnlich bringt es aber der Vorgang der Elektrolyse mit sich, dass entweder die Oberflächenbeschaffenheit einer Elektrode geändert, sei es, dass ein zweites Metall sich auf ihr niederschlägt, oder sei es, dass ausgeschiedene Gase sich in ihr lösen (occludiren), oder dass die Zusammensetzung des die Elektroden umspülenden Elektrolyten in irgend einer Weise modifizirt wird; in allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft in der Zelle, der sogenannten galvanischen Polarisation. Wenn man die Grösse jener mit $\varepsilon$ bezeichnet, so sinkt hierdurch die Stromstärke auf den Werth

$$J = \frac{\mathrm{E} - \varepsilon}{W + w}.$$

Ueber die durch den Strom ausgeschiedene Menge der Ionen gibt das von Faraday (1833) entdeckte Gesetz Auskunft, wonach die in der Zeiteinheit auf der Elektrode abgeschiedene Menge des Ions proportional der Stromintensität ist und durch die gleiche Elektricitätsmenge aus den verschiedensten Elektrolyten chemisch äquivalente Mengen elektrolysirt werden (S. 345). In den Fällen, wo der chemische Werth des Ions einer Aenderung fähig ist, variirt natürlich auch der Begriff der „chemischen Aequivalenz"; so scheidet dementsprechend der gleiche Strom, welcher aus einer Lösung von Merkuronitrat ($HgNO_3$) 200 g Quecksilber niederschlägt, aus einer Lösung von Quecksilbercyanid ($Hg[CN]_2$) nur 100 g des Metalles aus.

Die Elektricitätsmenge, die ein elektrochemisches Grammäquivalent zur Abscheidung bringt und nach S. 360

$$\frac{1}{1{,}035} \cdot 10^5 = 96\,540 \text{ Coulombs (Ampèresekunden)}$$

beträgt, soll im Folgenden als F (Faraday) bezeichnet werden.

**Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme.** Von den verschiedenartigen Vorrichtungen, welche zur Erzeugung des galvanischen Stromes erfunden worden sind und die Verwandlung von Wärme (Thermoketten), mechanischer Energie (Dynamomaschinen) oder chemischer Energie (galvanische Elemente) in elektrische Energie ermöglichen, kommt für uns nur die zuletzt genannte Kategorie stromliefernder Apparate in Betracht. Ein chemisches System, in welchem die Aenderungen der Energie, welche mit dem stofflichen Umsatze verknüpft sind, zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen, nennen wir ein galvanisches Element; da nur in den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, die galvanische Stromleitung mit stofflichen Veränderungen verknüpft ist, und andrerseits auch nur bei ihnen stoffliche Veränderungen stromerzeugend wirken, so müssen die galvanischen Elemente elektrolytisch leitende Substanzen enthalten, als welche bisher fast ausschliesslich wässerige Lösungen (Hydroketten) und ganz vereinzelt geschmolzene Salze[1]) in Anwendung gekommen sind.

Man kann nun galvanische Elemente entweder nur aus elektrolytisch leitenden Substanzen oder mit Benützung von Leitern erster Klasse (Elektroden aus Metallen oder Kohle) kombiniren; von der ersteren Kategorie sind die sogenannten Flüssigkeitsketten, welche durch Aneinanderreihung wässeriger Lösungen von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) gebildet werden, und bei welchen die an der Berührungsfläche von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig eliminirt sind, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen (du Bois-Reymond [1867], Worm-Müller [1870], Paalzow [1874] u. A.). Neuerdings haben diese Ketten ein erhöhtes Interesse dadurch gewonnen, dass sich mittels der neueren Lösungstheorie ein Einblick in den Mechanismus ihrer Stromerzeugung gewinnen liess (Kap. VIII); hier besteht der elektromotorisch wirksame Vorgang einfach in der Vermischung verschiedener Lösungen. Aber auch bei anderen Elementen ist die Natur der stromliefernden Prozesse in den meisten Fällen einfach und klar; der vom Elemente gelieferte Strom bringt in ihm chemische Umsetzungen hervor, welche die Natur der Elektrode und der sie bespülenden Flüssigkeit fast immer vorhersehen lässt. In der Zelle von Volta z. B.

$$Zn \mid H_2SO_4aq. \mid Cu$$

geht das Metall der negativen Elektrode (Zink) in Lösung und am positiven Kupferpol entwickelt sich Wasserstoff; im Daniellelement

$$Zn \mid ZnSO_4aq. \mid CuSO_4aq. \mid Cu$$

ist der Vorgang, welcher sich durch die Gleichung

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

ausdrücken lässt, der stromerzeugende Prozess; im Clarkelement

---

[1]) Vgl. z. B. Fabinyi u. Farkas, Compt. rend. **106.** 1597 (1888); Poincaré, Ann. chim. phys. [6] **21.** 289 (1890).

$$Zn \mid ZnSO_4aq. \mid Hg_2SO_4 \mid Hg,$$

welches aus mit Merkurosulfat überschüttetem Quecksilber, aus gesättigter Zinkvitriollösung und metallischem Zink kombinirt ist, geht Zink am negativen Pole in Lösung, während es sich am positiven Pole ausscheidet, aber anstatt mit dem Quecksilber ein Amalgam zu liefern, das feste Merkurosulfat nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2\,Hg$$

reduzirt u. s. w. Alle diese chemischen Prozesse gehen nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes vor sich; passirt die gleiche Elektricitätsmenge die verschiedensten galvanischen Elemente, so findet demgemäss ein Umsatz in (elektrisch) äquivalenten Verhältnissen statt.

Die experimentelle Bestimmung elektromotorischer Kräfte ist leicht und genau am einfachsten in der Weise auszuführen, dass man die zu messende Kraft mit der eines Normalelements vergleicht; als solches dient das Clarkelement (s. o.), das man sich leicht selber herstellen kann und über dessen Spannung man bis auf weniger als ein Promille sicher ist; sie beträgt in internationalen Volt nach Jäger und Kahle (Zeitschr. für Instrumentenkunde 1898, Heft 6, S. 161; Wied. Ann. **65.** 92, 1898)

$$E_t = 1{,}433 - 0{,}0012\,(t - 15).$$

Neuerdings wird das Westonelement vorgezogen, das genau so wie das Clarkelement beschaffen ist, nur dass anstatt des Zinks und Zinksulfats Cadmium und Cadmiumsulfat zur Verwendung kommen. Die Kraft dieses Elements beträgt (vgl. die oben angegebene Litteratur)

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20),$$

d. h. sie kann für die meisten Zwecke als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Es empfiehlt sich, für genauere Messungen der elektromotorischen Kraft zur grösseren Sicherheit beide Elemente zu benutzen, die man sich ohne Mühe selber herstellen kann. Wegen der Einzelheiten der Messung vgl. Kohlrausch, Leitf. d. Phys. 8. Aufl.

**Spezielle elektrochemische Reaktionen.** In der Regel scheiden sich die Ionen nicht, wie es z. B. bei der Elektrolyse der Salzsäure der Fall ist, direkt im unelektrischen Zustande aus, um z. B. in dem soeben erwähnten Falle als gasförmiger Wasserstoff und gasförmiges Chlor zu entweichen, sondern es treten Komplikationen ein, indem die Ionen auf einander, oder mit dem Metall der Elektrode, oder mit dem Lösungsmittel, oder schliesslich mit anderen gelösten Stoffen reagiren. Folgende Reaktionsgleichungen, die hiernach ohne Weiteres verständlich sein werden, geben hierfür Beispiele.

$$2\overline{OH} + 2\oplus = H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$2\overline{CH_3COO} + 2\oplus = C_2H_6 + 2CO_2$$

$$\overline{Cl} + \oplus + Ag = AgCl$$

$$\overset{+}{Zn} + 2\ominus + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$

$$\bar{Cl} + \oplus + FeCl_2 = FeCl_3$$

$$2\overset{+}{H} + 2\ominus + H_2O_2 = 2H_2O.$$

Alle diese Reaktionen können wir als die Einwirkung positiver oder negativer Elektrons (S. 347) auf den Elektrolyten auffassen: Eintritt von negativen Elektrons in die Reaktion bedeutet, dass der Vorgang an der Kathode stattfindet, woselbst sich die positiven Ionen (Kationen) abscheiden, und entsprechend bedeutet der Eintritt positiver Elektrons, dass der Vorgang an der Anode sich abspielt. Die Zahl der Elektrons, die in Reaktion treten, giebt uns gleichzeitig die Anzahl $F$, welche die betreffende elektrochemische Reaktion benötigt.

Für ein tieferes Eindringen in das Wesen elektrochemischer Vorgänge ist eine genaue Kenntniss der wichtigsten elektrochemischen Reaktionen unerlässlich; besonders sei daher auf das Studium der vortrefflichen Werke von W. Borchers, „Elektrometallurgie", bei Harald Bruhn, Braunschweig 1896, F. Haber, „Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage", bei R. Oldenbourg, München-Leipzig 1898, und B. Neumann, „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle", bei W. Knapp, Halle 1897, hingewiesen.

VII. Kapitel.

## Elektrochemie II. Thermodynamische Theorie.

**Elektrische Arbeitsleistung.** Die elektrische Arbeit ist gegeben durch das Produkt von Spannung (Volt) und Stromstärke (Ampère); die Einheit der elektrischen Arbeit ist die Volt-Ampère-Sekunde, oder kürzer Wattsekunde genannt, und wird geleistet, wenn der Strom 1 Ampère von einer Stromquelle mit der Spannung 1 Volt während 1 Sekunde fliesst. Im absoluten Maasssystem ist 1 Volt gleich $10^8$, 1 Ampère $10^{-1}$, somit ist Wattsekunde

$$10^7 \text{ absolute Einheit } (\text{cm}^2 \text{ g sec}^{-2})$$

oder nach S. 13

$$\frac{10^7}{41\,770\,000} = 0{,}2394 \text{ cal.}$$

Die obige Wärmemenge wird z. B. entwickelt, wenn ein Strom von 1 Ampère während einer Sekunde durch den Widerstand von 1 Ohm fliesst.

Um ein elektrochemisches Grammäquivalent abzuscheiden, gebrauchen wir 96 540 Coulombs, welche Zahl wir oben (S. 640) mit $F$ bezeichnet haben. Wenn in einem galvanischen Elemente von der elektromotorischen Kraft $E$ so viel Strom geliefert wird, dass der chemische Umsatz in demselben ein Grammäquivalent beträgt, so wird also die Arbeit

$$EF \text{ Wattsek.} = 96\,540 \times 0{,}2394 \times E = 23\,110\, E \text{ cal.}$$

geleistet. — Ist in einem elektrolytischen Troge $\varepsilon$ die elektromotorische Gegenkraft, so wird entsprechend $\varepsilon F$ für die Zersetzung eines Grammäquivalents des Elektrolyten verbraucht.

**Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie.** Wenn ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft $E$ und dem inneren Widerstand $W$ durch einen Widerstand $w$ geschlossen wird, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromintensität

$$i = \frac{E}{W + w}$$

und die im äusseren Schliessungskreis entwickelte Wärme

$$i^2 w t = E^2 \frac{w}{(W + w)^2} t.$$

Ist $W$ hinreichend klein gegen $w$, so tritt die gesammte vom galvanischen Element gelieferte elektrische Energie im äusseren Schliessungskreise auf und es wird

$$i^2 w t = \frac{E^2}{w} t = \nu F E,$$

wenn wir die vom Element gelieferte Anzahl $F$

$$it = \nu F$$

setzen.

Wenn $q$ die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses pro Grammäquivalent chemischen Umsatzes bedeutet, so wird ein Element, das sich etwa kurzgeschlossen in einem Kalorimeter befindet, den Wärmeeffekt $\nu q$ zeigen, nachdem sich $\nu$ Grammäquivalente umgesetzt haben; denn nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ist es für den Wärmeeffekt ja ganz gleichgültig, auf welchem Wege der chemische Umsatz erfolgt. Befindet sich der Schliessungskreis aber ausserhalb des Kalorimeters, so wird die Wärmemenge $i^2 w t$ weniger im Kalorimeter entwickelt, und wenn $w$ gross gegen $W$ ist, so wird nach dem Umsatz von $\nu$ Aequivalenten im Kalorimeter die Wärmemenge

$$\nu q - i^2 w t = \nu (q - FE)$$

entwickelt, oder pro g-Aequivalent im Elemente die Wärmemenge

$$H = FE - q$$

absorbirt werden. Wir können $H$ passend als latente Wärme des Elements bezeichnen.

Macht man die Voraussetzung, dass $H$ nur einen verschwindenden Werth besitzt, so würde

$$E = \frac{q}{F},$$

d. h. die elektromotorische Kraft des Elements aus der Wärmetönung direkt berechenbar sein. Die Erfahrung lehrt, dass in vielen Fällen, besonders in denen, woselbst $q$ einen grossen Werth besitzt, diese

Voraussetzung statthaft ist; unstatthaft aber ist es, diese Voraussetzung stillschweigend zu machen.

Wir wollen im Folgenden die Wärmetönung elektrochemischer Prozesse kurz mit $q$ bezeichnen, indem wir uns bewusst bleiben, dass bei der praktischen Anwendung derartiger Formeln natürlich auf das Maasssystem, in dem $E$ und $q$ auszudrücken sind, Rücksicht genommen werden muss.

Man hat lange geglaubt und findet auch heute noch, obwohl längst widerlegt, die Meinung ausgesprochen, dass in den galvanischen Elementen die Abnahme der Gesammtenergie, welche mit dem chemischen Umsatze verbunden ist und sich mit dem Begriffe der Wärmetönung deckt, das direkte Maass der elektromotorischen Kraft sei, oder mit anderen Worten, dass die chemische Energie glattauf in elektrische übergehe; diese Annahme würde die Gültigkeit der Gleichung

$$E = q$$

bedingen; messen wir $q$ in cal und $E$ in Volt, so würde nach dem S. 643 Mitgetheilten

$$E = \frac{q}{23110} = 0{,}00004327\ q \text{ Volt}$$

sein müssen. Diese Beziehung wurde vermuthungsweise von v. Helmholtz (1847) und W. Thomson (1851) aufgestellt und wird gewöhnlich als die Thomson'sche Regel bezeichnet; sie würde sich als eine Folgerung aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie ergeben, wenn ein Arbeit (Strom) lieferndes galvanisches Element sich weder abkühlte noch erwärmte, also weder der Umgebung Wärme entzöge noch an sie abgäbe, was jedoch im allgemeinen, wenn auch häufig annähernd erfüllt, nicht zutrifft. Man glaubte lange, die vorhandenen Differenzen auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen zu sollen, bis durch die experimentellen Untersuchungen von Thomsen[1]) und besonders Braun[2]), sowie durch die weiter unten mitgetheilte thermodynamische Betrachtung von v. Helmholtz, an welche sich erneute und sehr sorgfältige Messungen anschlossen, die strenge Gültigkeit der Thomson'schen Regel endgültig experimentell und theoretisch widerlegt wurde.

Zu der unbedingten Anerkennung, welcher sich diese Regel längere Zeit zu erfreuen hatte, trug viel der Umstand bei, dass sie in dem Falle, wo sie zuerst Anwendung fand, sich in der That sehr gut bewährte; beim Daniellelemente nämlich besitzt die elektromotorische Kraft fast genau den Werth, welcher sich aus der Wärmetönung seiner chemischen Prozesse berechnet. Die Bildungswärme von 1 Aequivalent Zinksulfat aus Metall, Sauerstoff und stark verdünnter Schwefelsäure beträgt

$$\frac{1}{2}\,(\mathrm{Zn, O, SO_3, aq.}) = 53045,$$

[1]) Wied. Ann. **11.** 246 (1880).
[2]) Wied. Ann. **17.** 593 (1882).

und für Kupfersulfat ist die entsprechende Zahl

$$\frac{1}{2}\,(\mathrm{Cu, O, SO_3, aq.}) = 27980.$$

Die Differenz dieser Werthe

$$53\,045 - 27\,980 = 25\,065$$

liefert die Energieänderung, welche mit dem durch den Transport der elektrochemisch gemessenen Elektricitätsmenge 1 verursachten Umsatze im Elemente, nämlich der Abscheidung von 1 g-Aequivalent Kupfer aus der Lösung seines Sulfats durch Zink verbunden ist; nach der Thomson'schen Regel berechnet sich daher die elektromotorische Kraft des Daniellelementes zu

$$E = 0{,}00004327 \times 25\,065 = 1{,}085 \text{ Volt},$$

während die direkte Messung 1,09 bis 1,10 ergiebt. Aehnlich gute Uebereinstimmung erhält man bei Kombinationen nach dem Typus des Daniellelementes, in welchen an Stelle des Kupfers Silber und an Stelle des Zinks Kadmium in der Lösung ihrer Salze zur Anwendung kommen.

Vollkommen versagt jedoch die Thomson'sche Regel z. B. bei den Flüssigkeitsketten und Koncentrationsketten; hier besteht der stromliefernde Prozess ja lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Koncentration, und wenn die Lösungen hinreichend verdünnt gewählt werden, so wird die Wärmetönung gleich Null, während die elektromotorische Kraft beträchtliche Werthe annehmen kann. Wir werden weiter unten aber eine ganze Reihe galvanischer Kombinationen kennen lernen, bei denen grosse Abweichungen zwischen der gemessenen und thermochemisch berechneten Kraft auftreten.

Genau die gleichen Betrachtungen sind auf die elektrolytischen Prozesse zu übertragen, indem wir anstatt der elektromotorischen Kraft $E$ der galvanischen Kombination die Gegenkraft der Polarisation $\varepsilon$ (S. 640) einführen. Auch hier erhält man nur annähernd stimmende Werthe; beispielsweise gehört zur Elektrolyse verdünnter Salzsäure eine elektromotorische Kraft von 1,3 Volt, während die Wärmetönung des chemischen Prozesses nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\,(\mathrm{H_2,\ Cl_2}) &= 22\,000 \\ (\mathrm{HCl,\ aq.}) &= 17\,310 \\ \text{Summa} &= 39\,310 \end{aligned}$$

beträgt und sich somit zu

$$\varepsilon = \frac{39\,310}{23\,110} = 1{,}71$$

berechnet; dabei ist noch zu bemerken, dass $q$ von der Koncentration der verdünnten Salzsäure unabhängig ist, nicht aber $\varepsilon$ (vgl. Kap. VIII). — Die galvanische Polarisation einer Kochsalzlösung berechnet sich nach den thermochemischen Gleichungen

$$\frac{1}{2}(H_2, Cl_2) = 22\,000$$
$$(HCl, aq.) = 17\,310$$
$$(HCl\ aq., NaOH\ aq.) = 13\,700$$
$$\text{Summa} = 53\,010$$

zu

$$\varepsilon = \frac{53010}{23110} = 2{,}30,$$

während der Versuch ca. 2,0 Volt ergiebt.

**Umkehrbare Elemente.** Wenn wir durch ein galvanisches Element die gleiche Elektricitätsmenge einmal in der einen, das zweite Mal in der entgegengesetzten Richtung hindurchschicken, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden; entweder wird das Element sich wieder in dem früheren Zustande befinden oder nicht. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet das nach dem Schema

$$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$$

kombinirte Daniellelement; denken wir uns die (elektrochemisch gemessene) Elektricitätsmenge 1 zunächst von links nach rechts hindurchgeschickt, so geht am einen Pole ein Aequivalent Zink in Lösung und am zweiten schlägt sich ein Aequivalent Kupfer nieder; wird die gleiche Elektricitätsmenge ein zweites Mal von rechts nach links durch das Element transportirt, so geht umgekehrt ein Aequivalent Kupfer in Lösung und ein Aequivalent Zink wird ausgeschieden, so dass der frühere Zustand des Systems wiederhergestellt ist. Ein Beispiel für den zweiten Fall bietet das von Volta nach dem Schema

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Cu$$

kombinirte Element; wandert die Elektricitätsmenge 1 von links nach rechts durch das Element, so geht am Zinkpole ein Aequivalent Zink in Lösung und am Kupferpole wird ein Aequivalent Wasserstoff in Freiheit gesetzt; wandert die Elektricitätsmenge hingegen von rechts nach links, so geht am Kupferpole ein Aequivalent Kupfer in Lösung und am Zinkpole scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff aus, so dass am Schluss des Versuches je ein Aequivalent Kupfer und Zink in Lösung gegangen und zwei Aequivalente Wasserstoff in Freiheit gesetzt sind.

Im ersten Falle ist sowohl die während des Kreisprozesses entwickelte Wärmemenge wie auch die geleistete äussere Arbeit je gleich Null; es muss also das Element eine gleiche elektromotorische Kraft besessen haben, als es in der einen und in der entgegengesetzten Richtung vom galvanischen Strom durchflossen wurde. Im zweiten Falle muss für die chemischen Umsetzungen, welche das Resultat des Versuches bilden, eine Kompensation vorhanden sein, welche offenbar in nichts Anderem gesucht werden kann, als darin, dass die Summe von Arbeit, durch deren Aufwand die Elektricitätsmenge 1 im einen und

im anderen Sinne das Element passirte, einen gewissen Betrag ausmachte, dass also letzteres in beiden Fällen eine verschiedene elektromotorische Kraft besass; dies ist nur möglich, wenn durch den Transport von Elektricität eine elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, d. h. wenn das Element sich polarisirt.

Wir bezeichnen daher diese beiden Gruppen von Elementen als unpolarisirbare und polarisirbare oder als umkehrbare und nicht umkehrbare; eine Art Zwischenstellung zwischen diesen beiden Gattungen von Elementen nehmen diejenigen ein, welche, wie die Grove'sche Kette (Platin, Salpetersäure, Schwefelsäure, Zink), in der einen Richtung unpolarisirbar sind, nämlich in derjenigen, in welcher sie Strom liefern, beim Durchleiten von Elektricität nach entgegengesetzter Richtung aber sich polarisiren würden.

Alle umkehrbaren Elemente sind strenggenommen als Akkumulatoren verwendbar, und umgekehrt muss ein guter Akkumulator reversibel funktioniren. Nur die umkehrbaren Elemente arbeiten rationell, d. h. mit grösstem Nutzeffekte; die nicht umkehrbaren sind vergleichbar einer schlechtgebauten Dampfmaschine, die mit unvollkommen schliessendem Stempel und Ventilen läuft. Dieser Umstand rechtfertigt es, wenn wir uns hier wesentlich mit den ideal arbeitenden, d. h. den umkehrbaren Elementen beschäftigen werden.

Haupterforderniss für die Umkehrbarkeit ist zunächst, dass die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge reversibel seien. Ein Metall, eingetaucht in eine Lösung seines Salzes, ist eine derartige „umkehrbare Elektrode", indem bei Uebertritt des Stromes von der Elektrode zur Lösung einfach Metall in Lösung geht, bei Uebertritt umgekehrt aus der Lösung zum Metalle letzteres sich niederschlägt und die Veränderung also rückgängig wird. Diese Elektroden wollen wir als umkehrbare Elektroden der ersten Art bezeichnen.

Während die soeben beschriebenen Elektroden passend auch „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden" zu benennen sind, weil der Elektricitätstransport eben ausschliesslich durch das Kation besorgt wird, können wir die nunmehr zu beschreibenden umkehrbaren Elektroden der zweiten Art passend auch als „bezüglich des Anions umkehrbare Elektroden" ansehen. Ueberziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlorsilber und tauchen die so präparirte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Uebertritt von Elektricität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Chlorionen in Lösung gehen (welche durch die Reduktion des $AgCl$ in Freiheit gesetzt werden), oder sich, bei entgegengesetzter Richtung des Stromes, auf der Elektrode niederschlagen, indem sie mit dem Silber sich zu $AgCl$ verbinden. In beiden Fällen sind es also die elektronegativen Ionen, welche den Transport der Elektricität aus der Elektrode in die Lösung vermitteln, d. h. die Elektrode ist bezüglich des Anions umkehrbar und sie verhält sich demnach genau so, wie wenn sie etwa aus einer metallisch leitenden

Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und genügt daher vollkommen den Bedingungen der Umkehrbarkeit. Allgemein wird jedes Metall, welches mit einem unlöslichen, aus ihm als basischem Bestandtheil gebildeten Salze überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandtheil mit dem ersten gemeinsam hat, eine „bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode" repräsentiren; als Metall verwendet man mit Vorliebe Quecksilber, das einerseits als flüssiger Körper eine konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und andrerseits mit einer grossen Anzahl negativer Radikale schwer lösliche Verbindungen eingeht. Weil letztere die Elektrode unpolarisirbar machen, bezeichnet man sie als Depolarisatoren.

Man kann die umkehrbaren galvanischen Elemente eintheilen in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der ersten Art, wie z. B. das Daniellelement, in solche, die aus einer umkehrbaren Elektrode der ersten und einer umkehrbaren Elektrode der zweiten Art, wie z. B. das Clark'sche Normalelement, und schliesslich in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der zweiten Art kombinirt sind: von letzterem Typus ist bisher kein Element in Gebrauch gekommen.

**Gesetz der Verwandlung von chemischer in elektrische Energie.** Zu der Beziehung zwischen der Wärmeentwicklung der stromerzeugenden Prozesse eines umkehrbaren galvanischen Elementes und der von letzterem gelieferten äusseren Arbeit, d. h. seiner elektromotorischen Kraft, gelangen wir mittels eines Kreisprozesses. Wir lassen das galvanische Element von der elektromotorischen Kraft $E$ bei der Temperatur $T$ die Arbeit $E$ leisten, wobei ein Aequivalent des positiven Metalls an dem positiven Pole sich niederschlägt und ein Aequivalent des Metalls des negativen Poles in Lösung geht; bezeichnet $q$ die mit diesen chemischen Prozessen verknüpfte Wärmetönung, welche aus den thermochemischen Daten zu berechnen ist und beim Daniellelement z. B. der Differenz der Bildungswärmen

$$(Zn,\ SO_4,\ aq.) - (Cu,\ SO_4,\ aq.)$$

entspricht, so wird die Wärmeentwicklung im Element gleich

$$\text{Wärmetönung minus äusserer Arbeit} = q - E = - H$$

sein. Hierauf bringen wir das Element von der Temperatur $T$ auf $T + dT$, wodurch seine elektromotorische Kraft von $E$ in $E + dE$ übergehen möge, und machen den chemischen Umsatz im Elemente in der Weise rückgängig, dass wir die Elektricitätsmenge 1 im entgegengesetzten Sinne hindurchschicken, wobei es des Arbeitsaufwandes $E + dE$ bedarf und eine Wärmeabsorption vom Betrage

$$q + dq - E - dE$$

stattfindet. Nach Abkühlung auf $T$ befindet sich das System wieder im ursprünglichen Zustande.

Nun ist während dieses umkehrbaren Kreisprozesses die Arbeit $dE$ von aussen her geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge $E - q$ von $T$ auf $T + dT$ gebracht worden; nach dem Satze über die Verwandelbarkeit von Wärme in äussere Arbeit muss nun aber

$$dE = (E - q)\frac{dT}{T}$$

oder

$$E - q = T\frac{dE}{dT}$$

sein. Je nachdem die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur zu- oder abnimmt, ist hiernach $E > q$ oder $E < q$, d. h. die elektromotorische Kraft grösser oder kleiner als die Wärmetönung der chemischen Prozesse, welche den galvanischen Strom erzeugen.

Die obige Gleichung, die sich übrigens auch direkt aus unserer Fundamentalgleichung S. 25 ergiebt, wenn wir die Aenderung der freien Energie $A = E$, die der gesammten Energie $U = q$ setzen, wurde von H. v. Helmholtz[1]) abgeleitet und bald darauf von Czapski[2]) einer experimentellen Prüfung unterzogen, dessen Resultate im Verein mit den späteren Arbeiten von Jahn[3]) ihre Richtigkeit erwiesen. Die Erfahrung lehrte, dass es umkehrbare galvanische Elemente sowohl mit positivem wie mit negativem Temperaturkoefficienten giebt, und dass deshalb aus den stromliefernden chemischen Prozessen bald ein grösserer, bald ein kleinerer Betrag an äusserer Arbeit gewonnen werden kann, als ihren Wärmetönungen äquivalent ist.

Aus den oben erwähnten, sehr genauen Versuchen Jahn's, welcher mittels des Bunsen'schen Eiskalorimeters direkt die Wärmemenge bestimmte, die sich im gesammten Stromkreise eines in sich geschlossenen galvanischen Elementes entwickelt und dem Werthe von $q$ entspricht, erhellt deutlich, dass die Differenz $E - q$ keineswegs immer gleich Null oder auch nur gegen die Gesammtänderung der Energie zu vernachlässigen ist. In der untenstehenden Tabelle befinden sich für eine Anzahl Kombinationen die Werthe der elektromotorischen Kraft $E$, ausgedrückt in cal, sowie die Wärmetönung des chemischen Umsatzes $q$, bezogen auf ein g-Aequivalent, aufgeführt. Wie die Rechnung zu führen ist, zeigt folgendes Beispiel.

Es ergab sich für das Daniellelement bei 0°

$$E = 25\,263, \quad q = 25\,055, \quad E - q = 208 \text{ cal};$$

andrerseits betrug der Temperaturkoefficient

$$\frac{dE}{dT} = + 0{,}00034,$$

woraus sich nach der Helmholtz'schen Formel

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. u. 7. Juli 1882; Ges. Abh. Bd. II.
[2]) Wied. Ann. **21.** 209 (1884); vgl. auch Gockel, ibid. **24.** 618 (1885).
[3]) Wied. Ann. **28.** 21 u. 491 (1886); vgl. auch Jahn, Elektrochemie, Wien 1895.

$$E - q = 0{,}00034 . 23110 . 273 = 213 \text{ cal}$$

berechnet. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheit der kleinen Differenz $E - q$ vollkommen genügend.

| Kombination | E | | q | E — q | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Volt | cal. | cal. | gef. | ber. |
| Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq. Pb, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O$ | 0,470 | 10 842 | 8 766 | + 2076 | + 2392 |
| Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$ | 1,015 | 23 453 | 26 023 | — 2570 | — 2541 |
| Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 50\,H_2O$ | 1,001 | 23 146 | 24 456 | — 1310 | — 1305 |
| Ag, AgCl Zn, $ZnCl_2 + 25\,H_2O$ | 0,960 | 22 166 | 23 493 | — 1327 | — 1255 |
| Ag, AgBr Zn, $ZnBr_2 + 25\,H_2O$ | 0,828 | 19 138 | 19 882 | — 644 | — 663 |

Besonders interessant ist eine von Bugarszky (S. 636) aufgefundene Kombination

$$Hg \mid HgCl - KCl - KOH - Hg_2O \mid Hg.$$

Dies Element liefert eine elektromotorische Kraft von 7566 cal., und zwar fliesst der von ihm gelieferte Strom im Sinne von rechts nach links, so dass wir als stromliefernden Prozess die Reaktion haben:

$$HgCl + KOH = \frac{1}{2}\, Hg_2O + \frac{1}{2}\, H_2O + KCl.$$

Dieser Prozess verläuft aber unter Wärmeabsorption ($q = -3280$), d. h. eine endothermische Reaktion ist hier elektromotorisch wirksam. $T\frac{dE}{dT}$ fand Bugarszky $= + 11276$, also relativ sehr gross, und im Sinne der Helmholtz'schen Theorie berechnet sich daraus $q = E - T\frac{dE}{dT} = -3710$.

Schliesslich sei noch die Anwendung der Thermodynamik auf die Grove'sche Gaskette gemacht (vgl. Smale, Jahrb. d. Elektrochemie 1894 S. 36); hier betrug für $20^0$ $E = 1{,}062$ Volt, $q = 34\,200$ cal. $= 1{,}480$ und somit $E - q = -0{,}418$ Volt, während sich für $T\frac{dE}{dT} = -293 . 0{,}00142 = -0{,}416$ Volt berechnet. Die vortreffliche Uebereinstimmung beweist, dass die Wasserzersetzung resp. Wasserbildung mit 1,06 Volt ein reversibler Vorgang ist.

Eine bemerkenswerthe Anwendung der Helmholtz'schen Gleichung verdankt man van't Hoff, Cohen und Bredig (Zeitschr. physik. Chem. **16.** 453, 1895). Hat man einen Temperaturpunkt, woselbst $E = 0$ ist, so wird daselbst $-q = T\frac{dE}{dT}$, d. h. der Temperaturkoefficient ist daselbst aus der elektromotorischen Kraft zu berechnen, und man hat auch $E_{T+\Delta T} = \Delta T\frac{dE}{dT}$. Kennt man die Aenderung von $q$ mit der Temperatur, so kann man also lediglich aus der Wärmetönung $E$ für alle Temperaturen berechnen.

Da die elektromotorische Kraft $E$ eines umkehrbaren galvanischen Elementes das Maass der äusseren Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozess in maximo zu leisten vermag, so liefert sie unmittelbar die „Affinitätsgrösse" (S. 636) der betreffenden Reaktion; würde, wie es das Prinzip von Berthelot verlangt, die Aenderung der freien Energie eines chemischen Umsatzes mit der Gesammtänderung der Energie $q$ identisch sein, so müsste

$$E = q$$

d. h. die Regel von Thomson erfüllt sein.

Die Aufstellung der Thomson'schen Regel und des Berthelotschen Prinzipes sind also einer gleichen, zwar naheliegenden aber nunmehr als unstatthaft erwiesenen Anschauung entsprungen; die Thatsache, dass sowohl

$$E > q \text{ wie } E < q$$

sein kann, beweist wiederum, dass die Wärmetönung keineswegs das Maass der Arbeit ist, welches die chemischen Kräfte bei bester Ausnützung, nämlich bei einer reversiblen Reaktion, zu leisten im Stande sind. Andrerseits ist aber der Umstand, dass häufig Thomson's Regel stimmt, nämlich elektromotorische Kraft und Wärmetönung von einander nicht allzusehr verschieden sind, im besten Einklang mit dem Resultate, zu welchem die Betrachtung der von selbst verlaufenden chemischen Vorgänge führte, dass nämlich in vielen Fällen die Wärmetönung wenigstens ein annäherndes Maass der Affinität ist. Als nothwendige Vorbedingung hierfür fanden wir früher (S. 629) die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur; in der That ergiebt sich auch hier, dass die Gleichheit von $E$ und $q$

$$E - q = T \frac{dE}{dT} = 0$$

zum Resultate

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dq}{dT} = 0$$

führt, d. h. die Wärmetönung eines stromerzeugenden Prozesses ist von der Temperatur unabhängig, wenn sie mit der maximalen Arbeit zusammenfällt.

**Galvanische Polarisation.** Elektrolysiren wir ein im Gleichgewichte befindliches System, so findet in Folge der elektrolytischen Zersetzung eine Deformation des Gleichgewichts statt; hierzu bedarf es natürlich des Aufwandes einer gewissen äusseren Arbeit, die eben der galvanische Strom zu leisten hat, woraus mit Nothwendigkeit folgt, dass der hindurchgeleitete Strom eine elektromotorische Gegenkraft zu überwinden hat. Daraus fliesst der Satz: Elektrolysiren wir bei konstant gehaltener Temperatur ein chemisches System, so beobachtet man eine Reaktion in solchem Sinne, dass sie dem hindurchgeleiteten Strome elektromotorisch sich widersetzt, ein Prinzip, das

dem allgemeineren S. 611 aufgestellten von Aktion und Reaktion zu subsumiren ist.

Wie S. 640 erwähnt, berechnet sich die Stromintensität in einem Stromkreise, der eine elektromotorische Kraft $E$ und eine elektrolytische Zelle enthält, aus der Formel

$$i = \frac{E - \varepsilon}{W + w};$$

wenn die polarisirende Kraft gleich der elektromotorischen Gegenkraft wird, so haben wir Gleichgewicht, d. h. die elektrolytische Zelle bildet ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft $E = \varepsilon$. Hierfür gilt nach S. 650 die Formel

$$\varepsilon - q = T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Doch ist zu bemerken, dass $q$, die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses, sich nur in den wenigsten Fällen sicher berechnen lässt, weil in der Regel die Polarisation durch äusserst geringe Mengen von den Elektroden okkludirter Substanzen oder durch schwer definirbare Koncentrationsänderungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden bedingt ist. Die Anwendung obiger Formel hat sich aus diesem Grunde bisher nur in ganz wenigen Fällen ermöglichen lassen.

Fast immer bleibt übrigens in Folge gewisser irreversibler Vorgänge, wie Konvektion, Diffusion u. dgl., $\varepsilon$ merklich hinter $E$ zurück; vgl. darüber besonders v. Helmholtz (Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1883 S. 660; ges. Abh. Bd. III).

Die thermischen Begleiterscheinungen der Polarisation sind in neuester Zeit sehr eingehend von H. Jahn[1]) untersucht.

**Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte.** Da die elektromotorische Kraft umkehrbarer galvanischer Elemente das Maass der maximalen Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozess bei bester Ausnützung zu liefern vermag, und da bei gegebener Temperatur diese Arbeitsgrösse einen ganz bestimmten Werth besitzt, so können wir die elektromotorische Kraft jeder beliebigen galvanischen Kombination durch Rechnung finden, wenn wir die Affinität der stromliefernden Reaktion kennen. Dies ist zunächst der Fall bei den sogenannten Koncentrationsketten, bei denen der stromliefernde Prozess lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Koncentration besteht. Eine Berechnung der Kraft derartiger Koncentrationsketten wurde zum ersten Male 1877 von Helmholtz[2]) durchgeführt; taucht man zwei Kupferelektroden in zwei mit einander kommunizirende Lösungen eines Kupfersalzes, so löst sich in dieser Kette in der verdünnteren Lösung Kupfer auf, während es aus der koncentrirteren sich niederschlägt; als stromliefernden Prozess

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18.** 399 (1895); **26.** 385 (1898).
[2]) Wied. Ann. **3.** 201 (1877), Ges. Abhandl. I S. 840.

erhalten wir daher keinen anderen Vorgang, als Koncentrationsänderungen der die beiden Elektroden umspülenden Lösungen. Dass wir hierbei die in maximo zu gewinnende Arbeit auf mannigfachen Wegen, am einfachsten durch isotherme Destillation berechnen können, wurde bereits S. 114 auseinandergesetzt, und wir erkennen nunmehr, dass diese Arbeit der elektromotorischen Kraft gleich sein muss, was die Erfahrung [1]) gut bestätigte. Späterhin habe ich [2]) die Theorie von Helmholtz für verdünnte Lösungen durch Anwendung der van't Hoffschen Gesetze erheblich vereinfacht und dadurch, dass ich mich umkehrbarer Elektroden der zweiten Art bediente (vgl. folgendes Kapitel), einer verhältnissmässig genauen experimentellen Prüfung zugänglich gemacht.

Eine andere Art von Koncentrationsketten wurde später von G. Meyer (Zeitschr. physik. Chem. **7.** 477, 1890) theoretisch und experimentell eingehend untersucht. Bei einer galvanischen Kette, welche nach dem Schema

| Koncentrirtes Amalgam | Lösung eines Salzes des in dem Amalgam gelösten Metalles | Verdünntes Amalgam |
|---|---|---|

kombinirt ist, wird durch den Strom, den sie liefert, das gelöste Metall aus dem koncentrirteren in das verdünntere Amalgam übergeführt; die elektromotorische Kraft der Kette ist nun aber, da der Vorgang reversibel erfolgt, wiederum das Maass der maximalen äusseren Arbeit, welche bei dem stromliefernden Prozess gewonnen werden kann. Andrerseits ist der osmotische Druck, unter welchem das im Quecksilber gelöste Metall steht, ein Maass der gleichen Grösse und man erkennt so, dass die Messung der elektromotorischen Kräfte von nach dem obigen Typus kombinirten Ketten zu einer Bestimmung des osmotischen Drucks der gelösten Metalle führt. In allen untersuchten Fällen (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) ergab sich so, dass 1. der osmotische Druck der in Quecksilber gelösten Metalle der Koncentration proportional war, 2. dass seine Grösse (bis auf wenige Prozent) diejenige war, welche sich aus Temperatur (meistens 18—20°) und Koncentration des Amalgams unter der Annahme berechnet, dass das Molekulargewicht der gelösten Metalle mit ihrem Atomgewicht zusammenfällt; letzteres Resultat ist übrigens mit anderweitigen Bestimmungen des osmotischen Drucks von in Quecksilber gelösten Metallen im völligen Einklange (S. 378).

Auf das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande angewandt, lehrt die obige Betrachtung, dass beim Schmelzpunkt eine metallische Elektrode in beiden Aggregatzuständen gleiche elektromotorische Wirksamkeit besitzen muss; die Kraft eines Elementes erfährt also keine Aenderung, wenn eine Elektrode schmilzt, was die Versuche von Miller (Zeitschr. physik. Chem. **10.** 459, 1892) bestätigten.

Wären wir im Stande, das Gleichgewicht z. B. der Reaktion

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

auf irgend eine Weise zu bestimmen, so könnten wir auch die elektromotorische Kraft des Daniellelementes berechnen; umgekehrt aber können wir aus der bekannten elektromotorischen Kraft dieses Elementes das Gleichgewicht angeben, das sich zwischen den Dämpfen der obigen vier reagirenden Substanzen herstellen muss.

**Anwendung der Thermodynamik auf den Bleiakkumulator.** Die im Vorstehenden mitgetheilten thermodynamischen Betrachtungen

[1]) J. Moser, Wied. Ann. **14.** 61 (1881).
[2]) Zeitschr. physik. Chem. **4.** 129 (1889).

haben kürzlich in einer sehr interessanten Arbeit von F. Dolezalek[1]) Anwendung auf den Bleiakkumulator gefunden. Nimmt man an, dass der stromliefernde Prozess, wie schon Planté vermuthete, durch die Gleichung

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

gegeben ist, so muss offenbar die elektromotorische Kraft steigen, wenn man die Koncentration der Schwefelsäure vergrössert und die des Wassers verkleinert. Schaltet man zwei Bleiakkumulatoren, die mit wässeriger Schwefelsäure verschiedener Koncentration gefüllt sind, gegen einander, so besteht der stromliefernde Prozess einer solchen Kombination einfach darin, dass pro zwei $F$ 2 Mole Schwefelsäure vom ersten Akkumulator zum zweiten, und gleichzeitig 2 Mole Wasser vom zweiten Akkumulator zum ersten transportirt werden. Bedeuten $\pi_1$ und $\pi_2$ die Dampfspannungen der Schwefelsäure, $p_1$ und $p_2$ die des Wassers der beiden gegen einander geschalteten Akkumulatoren, so wird die pro ein $F$ geleistete Arbeit

$$A = RT\left(ln\,\frac{\pi_1}{\pi_2} + ln\,\frac{p_2}{p_1}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Die Dampfspannungen des Wassers über wässeriger Schwefelsäure sind gut bekannt (S. 163); diejenigen der Schwefelsäure entzogen sich wegen ihrer Kleinheit bisher der direkten Messung. Nach den Betrachtungen von S. 116 können wir aber die Dampfspannung einer Komponente eines Gemisches berechnen, wenn wir diejenige der anderen Komponenten in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung kennen; wir können daher in Gleichung (1) $ln\,\frac{\pi_1}{\pi_2}$ durch den Dampfdruck $p$ des Wassers ausdrücken, und finden so

$$\Delta E = 0{,}110.10^{-4}\, T\left(n_2 \log p_2 + 18 \log \frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn\right);$$

darin sind die natürlichen Logarithmen durch Brigg'sche ersetzt; $n_1$ und $n_2$ bedeuten die Anzahl Gramm Wasser, die in der Akkumulatorsäure auf ein Mol Schwefelsäure kommen; $R$, die Gaskonstante im elektrochemischen Maasse, beträgt $0{,}861.10^{-4}$ (s. w. u.).

Dolezalek berechnet die Kraft zweier gegen einander geschalteter Akkumulatoren ausserdem noch aus der Formel

$$\Delta E = q + T\frac{\partial \Delta E}{\partial T};$$

darin ist $q$ aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure zu berechnen, und $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ ergiebt sich aus den Messungen von Streintz[2]) über die

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 349 (1898); Wied. Ann. 65. 894 (1898).
[2]) Wied. Ann. 46. 454 (1892).

Abhängigkeit des Temperaturkoefficienten des Akkumulators von der Säurekoncentration. Uebrigens ist $T\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ sehr klein (in maximo 0,02 Volt), was in völliger Uebereinstimmung mit den Betrachtungen S. 163 steht, wonach die Verdünnungswärme von Schwefelsäuregemischen mit der maximalen Arbeit bei der Verdünnung nahe zusammenfällt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Berechnung und zeigt die vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen berechneten und von verschiedenen Beobachtern gefundenen elektromotorischen Kräften.

Elektromotorische Kraft von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte.

| Nr. | Säure-dichte | % $H_2SO_4$ | $n$ | Dampf-druck $p$ mm Hg | Elektromotorische Kraft $E$ in Volt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | berechnet | | gemessen | |
| | | | | | aus $p$ | aus $q$ | Dolezalek | Streintz |
| 1 | 1,496 | 58,37 | 69,88 | 0,796 | 2,27 | 2,23 | 2,29 | — |
| 2 | 1,415 | 50,73 | 95,16 | 1,438 | 2,18 | 2,16 | 2,18 | 2,20 |
| 3 | 1,279 | 35,82 | 175,58 | 2,900 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | — |
| 4 | 1,140 | 19,07 | 415,8 | 4,150 | 1,93 | 1,94 | 1,94 | 1,92 |
| 5 | 1,028 | 3,91 | 2408,4 | 4,574 | 1,83 | 1,83 | 1,82 | 1,82 |

Bei der Ladung eines Akkumulators wird die Säure nach obiger Reaktionsgleichung koncentrirter, bei der Entladung verdünnter; es muss demgemäss bei der Ladung die Kraft des Akkumulators ansteigen, bei der Entladung abfallen. Geschieht Ladung und Entladung mit erheblichen Stromdichten, so werden an den Platten relativ grosse Aenderungen der Koncentration eintreten, und es wird demgemäss der Akkumulator bei der Ladung eine merklich grössere, bei der Entladung eine merklich kleinere Kraft haben, als dem Normalwerth (1,95 Volt) entspricht, wie es die Erfahrung auch bestätigt. Es kommt demgemäss im Akkumulator eine Polarisation eigenthümlicher Art zu Stande, nämlich eine Aenderung der Säurekoncentration, die an den positiven und negativen Platten in gleicher Richtung und wohl nahe mit gleichem Betrage sich abspielt. — Der Akkumulator, der von allen galvanischen Elementen ja bei weitem die grösste Wichtigkeit besitzt, ist auch, wie Dolezalek gezeigt hat, in thermodynamischer Hinsicht eine der interessantesten galvanischen Kombinationen; gleichzeitig hat die thermodynamische Untersuchung das wichtige Resultat ergeben, dass der Akkumulator reversibel im Sinne obiger Reaktionsgleichung arbeitet.

**Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.** Die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozess zu leisten im Stande ist, ergab sich S. 595

$$A = R\,T\,ln\,\frac{C_1^{n_1}\,C_2^{n_2}\dots}{C_1'^{n_1'}\,C_2'^{n_2'}\dots} = R\,T\,ln\,K; \quad \dots \quad (1)$$

bezeichnet $E$ die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kombination,

in der der stromliefernde Prozess durch eine Reaktion gegeben ist, auf die sich Gleichung (1) bezieht, so wird

$$E = A. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Um $E$ in Volts ausgedrückt zu erhalten, ist nach S. 643

$$R = \frac{1{,}991}{23\,110} = 0{,}8615 \times 10^{-4}.$$

Würde man beispielsweise die Dissociation des Wasserdampfs, etwa bei höherer Temperatur, direkt bestimmen, so könnte man sie nach S. 591 auch für Zimmertemperatur ermitteln und sie somit zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette nach den Gleichungen (1) und (2) verwenden.

In neuester Zeit ist C. Knüpffer[1]) die Bestätigung obiger Gleichungen für die Reaktion

$$TlCl + KSCN \text{ aq.} = TlSCN + KCl \text{ aq.}$$

gelungen, der auf Veranlassung von Bredig sowohl das chemische Gleichgewicht obiger Reaktion, wie auch die elektromotorische Kraft der Kombination

Tl-Amalg. | TlCl — KCl — KSCN — TlSCN | Tl-Amalg.

bestimmte.

**Das galvanische Element betrachtet als chemisches System.** Ein galvanisches Element repräsentirt uns ein heterogenes chemisches System, welches zwar gewisse Eigenthümlichkeiten bietet, aber im Uebrigen sowohl was den Einfluss des Massenverhältnisses wie den der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand anlangt, vollkommen den Gesetzen unterworfen ist, die wir früher für die gewöhnlichen heterogenen chemischen Systeme abgeleitet haben.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, durch deren Aneinanderlagerung ein heterogenes chemisches System gebildet wird, nannten wir die Phasen des Systems und wir sahen, dass vollständiges Gleichgewicht nicht anders bestehen kann, als wenn die Phasenzahl die Anzahl der reagirenden Molekülgattungen um 1 übersteigt (S. 565). Wir können uns leicht an einem Beispiele überzeugen, dass für die galvanischen Elemente die gleiche Regel gilt.

Betrachten wir z. B. das Clark'sche Element

$$Hg \mid \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} \mid \underset{\text{flüssig}}{H_2O + x\,Hg_2SO_4 + y\,ZnSO_4} \mid \underset{\text{fest}}{ZnSO_4} \mid Zn,$$

so unterscheiden wir fünf verschiedene Phasen, die von den beiden Metallen, ihren beiden festen Sulfaten und der an letzteren beiden gesättigten Lösung (Koncentration $x$ bezw. $y$) gebildet werden. Zum Aufbau der einzelnen Phasen des Systems müssen wir mindestens vier verschiedene Molekülgattungen, nämlich

$$Hg, \; Zn, \; H_2O, \; SO_4,$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 26. 255 (1898).

zusammenbringen, und wir schliessen, dass wir hier ein vollständiges chemisches Gleichgewicht vor uns haben.

Thatsächlich wissen wir denn auch, dass jeder bestimmten Temperatur eine bestimmte elektromotorische Kraft des Elementes entspricht, und dass nur, wenn wir eine elektromotorische Kraft von dieser Grösse gegen das Element schalten, die Phasen im Gleichgewichte sich befinden. Ist hingegen die elektromotorische Gegenkraft grösser oder kleiner als die des Elementes bei der betreffenden Temperatur, so geht in ihm der chemische Umsatz nach der Gleichung

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2Hg + ZnSO_4$$

vollständig, d. h. bis zum Aufbrauch einer Phase im einen oder anderen Sinne und zwar in der Weise vor sich, dass während der Reaktion keine Phase ihre Zusammensetzung ändert; wir treffen somit alle die Kriterien an, welche dem vollständigen Gleichgewichte eigenthümlich waren [1]).

Ganz anders liegt die Sache, sobald nur vier Phasen im Elemente vorhanden sind, also etwa eines der beiden festen Salze verschwunden ist; dann wird sich, während das Element Strom liefert, die Zusammensetzung der Lösung und somit auch die Kraft des Elementes ändern. Das Auftreten von Phasen variabler Zusammensetzung charakterisirte uns aber das unvollständige Gleichgewicht.

Die Eigenthümlichkeit, welche die galvanischen Elemente vor den sonstigen chemischen Systemen auszeichnet, besteht darin, dass es einer leitenden Verbindung der beiden Metalle bedarf, um die Reaktion zu ermöglichen; wir können ein ungeschlossenes Clarkelement beliebig lange aufbewahren, ohne einen chemischen Umsatz konstatiren zu können, aber wir dürfen daraus nicht schliessen, dass es ein im Gleichgewichte befindliches System repräsentirt, ebenso wenig wie dieser Schluss im analogen Falle eines Knallgasgemisches (S. 634) berechtigt war. Bei einem offenen Elemente ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn auch nicht absolut, so doch praktisch genommen verschwindend, und erst durch die leitende Verbindung seiner beiden Pole erhält sie einen messbaren Werth, welchen wir durch Aenderung des Widerstandes im Stromkreise beliebig variiren können und welcher direkt der Stromintensität entspricht; denn nach Faraday's Gesetz ist ja Stromintensität und chemischer Umsatz direkt proportional. Von einem Gleichgewichte können wir also nur sprechen, wenn wir eine leitende Verbindung der beiden Pole herstellen und die Spannungsdifferenz auf irgend eine Weise mittels einer elektromotorischen Gegenkraft kompensiren; diese elektromotorische Gegenkraft ist vollkommen analog dem Gegendrucke, den wir z. B. festem Salmiak gegenüber anwenden müssen, um seine völlige Sublimation und den damit verbundenen Zerfall in seine beiden Dissociationsprodukte zu verhüten.

[1]) Für Normalelemente sind offenbar Elemente mit $n + 1$ Phasen am günstigsten; ferner ist es wünschenswerth, dass $E$ und $q$ möglichst wenig verschieden sind, um kleinen Temperatureinfluss zu haben.

VIII. Kapitel.

## Elektrochemie III. Osmotische Theorie.

**Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen.** Die bisher angestellten Betrachtungen beruhten wesentlich auf thermodynamischer Grundlage; es liegt in der Natur dieser Forschungsmethode, dass sie, vorsichtig angewandt, zwar unzweifelhaft richtige, aber keine anschaulichen Ergebnisse liefert. Insbesondere ist der Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung vor der Hand gänzlich ausserhalb unserer Betrachtungen geblieben. Es zeigt sich nun, dass die neueren Anschauungen der Ionentheorie uns auch hier einen wesentlichen Schritt weiter zu führen im Stande sind; es möge daher dies Kapitel der Darstellung einer s p e z i e l l e r e n Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen gewidmet sein, die ich in den letzten Jahren entwickelt habe und die gegenwärtig ziemlich allgemein angenommen zu sein scheint.

Bereits S. 357 gelangten wir zu der Anschauung, dass bei der Berührung zweier verschieden koncentrirter Lösungen eines Elektrolyten dadurch eine elektromotorische Kraft zwischen ihnen wirksam wird, dass das eine Ion dem anderen voranzueilen strebt; auf diesem Wege ergab sich zum ersten Male eine mechanische Erklärung der Potentialdifferenz zweier Stoffe und die Berechnung ihrer Grösse in absolutem Maasse. Lösen wir die S. 359 aufgestellte Differentialgleichung

$$dS = - Uqdz\left(\frac{dp}{dx} + c\frac{dP}{dx}\right) = - Vqdz\left(\frac{dp}{dx} - c\frac{dP}{dx}\right)$$

nach $\frac{dP}{dx}$ auf, so folgt

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{U-V}{U+V}\frac{1}{c}\frac{dp}{dx}$$

oder mit Berücksichtigung von Gl. (2) S. 359

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{u-v}{u+v}\frac{1}{c}\frac{dp}{dx}.$$

Setzen wir den osmotischen Druck

$$p = cRT$$

und integriren, so wird

$$P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} RTln\frac{c_2}{c_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

wo also $P_1 - P_2$ die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen des gleichen aus zwei einwerthigen Ionen bestehenden Elektrolyten bedeutet, welche die Koncentrationen $c_1$ und $c_2$ besitzen.

Die obenstehende Formel lässt sich auf thermodynamischem Wege in folgender Weise ableiten, wie ich (Zeitschr. physik. Chem. **4.** 129, 1889) gezeigt habe. Schicken wir die Elektricitätsmenge $F$ durch die Berührungsstelle der beiden

Lösungen etwa in der Richtung von der koncentrirteren zur verdünnteren Lösung, so wandern $\frac{u}{u+v}$ Grammäquivalente Kationen in der gleichen Richtung, $\frac{v}{u+v}$ Grammäquivalente Anionen aber in der entgegengesetzten. Da hierbei die Kationen von der Koncentration $c_1$ auf die Koncentration $c_2$ gelangen, so vermögen sie hierbei nach S. 56 die Ausdehnungsarbeit $\frac{u}{u+v} RTln \frac{c_1}{c_2}$ zu leisten, während umgekehrt die Anionen einer Zufuhr von Arbeit im Betrage $\frac{v}{u+v} RTln \frac{c_1}{c_2}$ bedürfen; in Summa wird also bei dem Vorgange die Arbeit

$$A = \frac{u-v}{u+v} RTln \frac{c_1}{c_2}$$

geleistet, welcher Ausdruck gleich der elektromotorischen Kraft $P_2 - P_1$ ist. Ist $c_1 > c_2$ und $u > v$, so wird $A > 0$, d. h. es wirkt eine elektromotorische Kraft, die einen Strom von der koncentrirten zur verdünnten Lösung zu erzeugen sucht.

In ganz ähnlicher Weise[1]) lässt sich auch die Potentialdifferenz rein mechanisch erklären, die sich bei Berührung der Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte ausbilden wird. Bringen wir z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoff und eine Lösung von Bromlithium mit einander in Berührung, so werden einerseits aus der ersten in die zweite mehr Wasserstoffionen als Chlorionen hineindiffundiren und so eine positive Ladung der zweiten bewirken; andrerseits werden aus der zweiten Lösung in die erste wegen der grösseren Beweglichkeit des Broms mehr Bromionen als Lithiumionen hineindiffundiren, wodurch die positive Ladung der zweiten Lösung noch gesteigert wird. Auch diese elektromotorischen Kräfte lassen sich aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten im absoluten Maasse berechnen, wofür Planck[2]) die Formeln durch Integration der von mir gegebenen allgemeinen Gleichungen entwickelt hat. Es ist so allgemein das Problem gelöst, die elektromotorischen Kräfte beliebiger Flüssigkeitsketten, wenn nur verdünnte Lösungen zur Anwendung kommen, aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten theoretisch zu berechnen und den Mechanismus, nach welchem diese Ketten den Strom liefern, bis in alle Einzelheiten zu durchschauen.

Die elektromotorischen Kräfte zwischen verschiedenen Lösungen sind übrigens fast immer klein und zählen in der Regel nur nach hundertstel oder tausendstel Volt, doch dürfen sie natürlich bei exakten Rechnungen nicht vernachlässigt werden, um so weniger, als sie sich in speziellen Fällen fast stets mit genügender Genauigkeit schätzen lassen. Operirt man mit verdünnten Lösungen, so giebt es ein sehr einfaches Mittel, sie so gut wie völlig zum Verschwinden zu bringen, indem man als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern eine Lösung eines geeigneten, indifferenten Elektrolyten zur Anwendung bringt (vgl. S. 666). Unter diesen Umständen erfolgt die Stromleitung so gut wie

[1]) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **2.** 613, **4.** 129 (1889); Wied. Ann. **45.** 360 (1892).
[2]) Wied. Ann. **40.** 561 (1890).

völlig durch den indifferenten Elektrolyten, und es wird daher in der Lösung keine merkliche osmotische Arbeit geleistet, d. h. die Potentialdifferenz in ihr ist zum Verschwinden gebracht.

Die Gaskonstante $R$ finden wir auf folgendem Wege in elektrochemischem Maasssystem ausgedrückt. Es ist

$$p = cRT = c\,\frac{p_0}{273}\,T,$$

wenn wir unter $p_0$ den osmotischen Druck in einem Raume von der Koncentration eins verstehen. Drücken wir die Koncentration in Molen pro ccm aus, so wird (S. 43)

$$p_0 = 22420 \text{ Atm.} = 22420 . 1033{,}3 . 981 \text{ abs. Einh.}$$

Nun ist aber die Elektricitätsmenge eins im absoluten Maass an $1{,}035 . 10^{-4}$ Mole eines einwerthigen Ions gebunden; somit wird, wenn wir die Einheit der Koncentration entsprechend $1{,}035 . 10^{-4}$ wählen,

$$p_0 = 22420 . 1033{,}3 . 981 . 1{,}035 . 10^{-4}$$

und demgemäss, wie schon S. 657 gefunden,

$$R = 0{,}861 . 10^4 \text{ abs. Einh.};$$

um die Potentialdifferenzen aber in Volt ausgedrückt zu erhalten, müssen wir den vorstehenden Werth noch mit $10^{-8}$ multipliziren und somit wird

$$R = 0{,}861 . 10^{-4}.$$

Es wird also

$$RT\ln\frac{c_1}{c_2} = 0{,}861 . 10^{-4}\,T\ln\frac{c_1}{c_2} = 0{,}0001983\;T\,{}^{10}\!\log\frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

Setzen wir $T = 273 + 18$, so wird

$$RT\ln\frac{c_1}{c_2} = 0{,}0577\;{}^{10}\!\log\frac{c_1}{c_2} \text{ Volt.}$$

**Die Auflösung von Metallen.** Um uns auch über die Wirksamkeit der galvanischen Elemente Rechenschaft zu geben, wollen wir den stromerzeugenden Vorgang, als welchen wir offenbar in erster Linie die Auflösung bezw. Ausfällung des Metalls der Elektroden anzusehen haben, einer näheren Betrachtung unterwerfen, welche uns sofort zu folgender Erkenntniss führt: Die Metalle sind dadurch ausgezeichnet, dass sie nicht anders als positiv geladen, d. h. in Gestalt positiver Ionen, in Lösung zu gehen im Stande sind; sei es, dass wir z. B. durch Elektrolyse der Lösung eines Nitrates als Anode dienendes Silber in Silbernitrat überführen, sei es, dass wir Zink durch blosses Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure in Zinksulfat verwandeln, unter allen Umständen treten die Ionen des Metalles in Lösung, woselbst sie entweder in Freiheit bleiben oder mit dem nega-

tiven Ion des in der Lösung enthaltenen Salzes zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen.

Hierdurch erscheint der Vorgang der Auflösung von Metallen in einem ganz besonderen Lichte; wir sehen, dass bei diesem chemischen Prozesse Kräfte elektrischer Natur eine hervorragende Rolle spielen, und in der That gelingt es, aus obiger Auffassung die elektromotorische Wirksamkeit der Metalle einfach und ungezwungen zu erklären, wenn wir die Anschauungen zu Hülfe nehmen, welche wir uns über den Vorgang der Auflösung überhaupt gebildet haben (S. 144 und 444).

Wir werden hiernach einem Metalle dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muss, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffes in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als ein charakteristisches Merkmal der Umstand hinzu, dass die Moleküle, welche sich vermöge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positiv elektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als „elektrolytische".

Es lassen sich nun leicht die Vorgänge übersehen, welche sich beim Eintauchen eines Metalles in reines Wasser oder in eine beliebige Lösung abspielen werden. Betrachten wir zunächst den Fall, dass in der Lösung die Ionen des betreffenden Metalles gar nicht oder nur in minimaler Menge vorhanden sind; dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen und die unmittelbare Folge hiervon ist, dass die Lösung sich +, das Metall selber aber — elektrisch ladet. Diese elektrischen Ladungen liefern aber (ähnlich wie wir es bei der Betrachtung der Diffusion von Elektrolyten S. 357 sahen), eine Kraftkomponente, welche einerseits dem weiteren Uebertritt von metallischen Ionen entgegenwirkt und andrerseits die in der Lösung befindlichen positiven Ionen aus der Lösung heraus in das Metall hineinzutreiben sucht. Diese Kraft wird wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen einen ausserordentlich hohen Werth erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind.

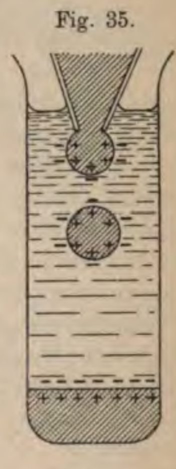
Es kann nun zweierlei passiren: Entweder wird durch die elektrostatischen Ladungen die Wirkung der Lösungstension des Metalles gerade kompensirt und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein; in diesem Falle werden weder weitere Mengen des Metalles in Lösung gehen noch positive Ionen aus der Lösung herausgetrieben werden. Dies geschieht z. B. beim Eintauchen von Silber in Salzlösungen; man darf aus der Thatsache, dass Silber unter diesen Verhältnissen sich nicht auflöst, nicht etwa schliessen, dass die Lösungstension dieses Metalles keinen merklichen Werth besitzt; es wäre vielmehr wohl denkbar, dass sie nach Tausenden von Atmosphären zählte, dass sie aber in ihrer

Wirkung durch die elektrostatische Ladung der Lösung, welche sich bei der Berührung mit dem Metalle herstellen muss, kompensirt wird.

Oder aber es erreichen in Folge der Grösse der Lösungstension die elektrostatischen Ladungen einen solchen Betrag, dass anderweitige positive Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus der Lösung zum Metalle getrieben werden; diesen Fall beobachten wir beim Ausfällen eines Metalles durch ein zweites, z. B. beim Eintauchen von Eisen in die Lösung eines Kupfersalzes, woselbst die Eisenionen in die Lösung hineintreten und die elektrisch äquivalente Menge von Kupferionen, getrieben von der elektrostatischen Abstossung der Lösung und der elektrostatischen Anziehung des Metalles, auf letzterem sich niederschlagen, und wir finden ihn ferner bei der Wasserstoffentwicklung (s. w. u.).

Die vorstehenden Betrachtungen haben in neuester Zeit eine sehr auffallende experimentelle Bestätigung durch die Versuche von W. Palmaer (Zeitschr. physik. Chem. **25.** 265, 1898) gefunden. Wenn, wie in Fig. 35 gezeichnet, Quecksilber in eine Lösung, die nur wenig Quecksilberionen enthält, hineintropft, so werden sich auf jeden Tropfen Merkuroionen niederschlagen, weil Quecksilber, als ein edles Metall, eine äusserst geringe Lösungstension besitzt. Wenn die Tropfen sich unten mit dem dort befindlichen Quecksilber vereinigen, so verschwindet ihre Ladung, d. h. sie geben Merkuroionen daselbst an die Lösung wieder ab. Wir erkennen also, dass dort, wo fortwährend neue Quecksilberoberflächen sich bilden, d. h an der Ausflussöffnung des Quecksilbertrichters, die Lösung an Quecksilbersalz ärmer wird, während dort, wo die Vereinigung der Quecksilbertropfen und daher ein Verschwinden von Berührungsflächen von Quecksilber und Elektrolyt stattfindet, die Lösung umgekehrt an Quecksilbersalz sich bereichert. Man hatte schon lange beobachtet, dass zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber Potentialdifferenzen auftreten; ich zeigte dann (vgl. mein Referat über Berührungselektricität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft Nr. 8), dass es sich hier im Sinne der dargelegten Betrachtungsweise offenbar um eine Koncentrationskette (s. w u.) handelt, und Palmaer gelang dann der experimentelle Nachweis, dass thatsächlich Koncentrationsänderungen im erwarteten Sinne eintreten, und zwar konnte er dieselben zunächst durch Messungen der Potentialdifferenz kleiner eingeführter Quecksilberelektroden, in allerneuester Zeit jedoch auch auf rein chemischem Wege mit völliger Sicherheit nachweisen.

Fig. 35.



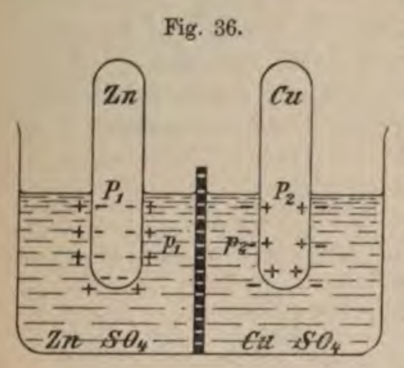
**Theorie der galvanischen Stromerzeugung.** Die im vorstehenden Abschnitt mitgetheilten Betrachtungen führen unmittelbar zu einem Einblick in die galvanische Stromerzeugung der elektromotorisch wirksamen Systeme, welche mit Anwendung von Metallen kombinirt sind. Wir wollen, um die Ideen zu fixiren, an ein spezielles Beispiel, nämlich das Daniellelement, anknüpfen.

Es tauche, wie in Fig. 36 gezeichnet, ein Zinkstab in die Lösung eines Zinksalzes (z. B. $ZnSO_4$) und ein Kupferstab in die Lösung eines Kupfersalzes ($CuSO_4$); dann wird das Zink vermöge seiner grossen Lösungstension eine Anzahl positiver Ionen in die Lösung entsenden,

während umgekehrt, vorausgesetzt, dass der osmotische Druck $p_2$ der Kupferionen hinreichend gross ist, auf dem Kupferstabe sich Kupferionen niederschlagen und damit das Kupfer positiv laden werden.

Wenn das Element ungeschlossen ist, so werden weder Zinkionen noch Kupferionen in die Lösung übergehen können, weil der elektrolytischen Lösungstension dieser Metalle durch die entgegengesetzten Ladungen, welche sie und die Lösung durch Uebertritt von Ionen (in unwägbaren Mengen) empfangen haben, das Gleichgewicht gehalten wird, und es ist somit ein chemischer Umsatz im Elemente ausgeschlossen. Dies ändert sich aber, sobald die beiden Pole des Elementes in leitende Verbindung gesetzt werden; dann wird die Reaktion vor sich gehen können, weil hierdurch ein Ausgleich der elektrischen Ladungen, die mit der Auflösung, bezw. Ausfällung der Metalle verbunden sind, ermöglicht wird, und zwar wird die Reaktion in dem Sinne sich abspielen, dass das Metall mit der grösseren Lösungstension seine Ionen in die Lösung hineinbefördert und das Metall mit der kleineren Lösungstension umgekehrt aus der Lösung ausfällt. Beim Daniellelement löst sich dementsprechend das Zink auf und die äquivalente Menge Kupfer wird aus der Lösung abgeschieden, indem die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung hineinzubringen strebt, grösser ist als diejenige, welche das Kupfer in Lösung zu bringen sucht. Der Uebertritt des Zinks in die Lösung und die Ausfällung des Kupfers hat aber als nothwendige Folge eine Bewegung der positiven Elektricität im äusseren Schliessungskreise vom Kupfer zum Zinke, d. h. die Entstehung eines galvanischen Stromes in der erwähnten Richtung.

Fig. 36.




Wir sahen oben, dass der osmotische Druck der Ionen eines Metalles seiner Lösungstension entgegenwirkt; die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung bringt, wird also um so geringer sein, je grösser die Koncentration der Zinksulfatlösung ist, und ebenso wird die Kraft, welche die Kupferionen zur Abscheidung bringt, um so grösser, je stärker man die Koncentration des Kupfersulfats wählt. Die elektromotorische Kraft des Daniellelementes wird also wachsen, wenn man die Zinksulfatlösung, und abnehmen, wenn man die Kupfersulfatlösung verdünnt, was die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Aus den weiter unten abgeleiteten Formeln ergiebt sich die Kraft des Daniellelements zu

$$E = \frac{RT}{2}\left(ln\frac{P_1}{p_1} - ln\frac{P_2}{p_2}\right);$$

dabei ist von der sehr kleinen Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte abgesehen.

**Koncentrationsketten.** Die obigen Betrachtungen führen nun sofort zu einem sehr einfachen Ausdrucke für die Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und einer Lösung, welche eine mehr oder weniger grosse Menge von Ionen des betreffenden Metalles enthalten möge. Es sei $A$ die Arbeit, die bei der Auflösung eines elektrochemischen Grammäquivalents des Elektrodenmetalles im betreffenden Elektrolyten geleistet werden möge, wenn der osmotische Druck der einwerthigen Ionen des Metalles $p$ beträgt; dann ist offenbar

$$A = E,$$

wenn $E$ die gesuchte Potentialdifferenz bedeutet. Lassen wir $p$ in $p + dp$ übergehen, so wird sich $A$ in $A + dA$ und entsprechend $E$ in $E + dE$ verwandeln. Lassen wir nunmehr ein elektrochemisches Grammäquivalent sich auflösen, so ist $dA$ einfach gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn wir das elektrochemische Grammäquivalent vom Drucke $p + dp$ auf den Druck $p$ bringen. Hierzu bedarf es aber einer Zufuhr von Arbeit $p.dv$ ($v$ gleich Volumen, welches das elektrochemische Grammäquivalent in der Lösung einnimmt), somit wird

$$dE = dA = -p.dv = -RT\frac{dp}{p}$$

oder integrirt

$$E = -RT ln p + \text{const.}$$

oder umgeformt

$$E = RT ln \frac{P}{p}$$

In dieser Gleichung wird offenbar $E = 0$, wenn $P = p$ ist, und es bedeutet somit $P$ einfach die elektrolytische Lösungstension des betreffenden Metalles. Anstatt mit $p$ rechnen wir lieber mit der damit proportionalen Ionenkoncentration $c$, und es wird

$$E = RT ln \frac{C}{c}, \quad \text{. . . . . . . . .} \quad (II)$$

worin also $C$ die Koncentration ist, die zum osmotischen Drucke $P$ gehört. Wir wollen im Folgenden auch $C$ schlechthin als Lösungstension bezeichnen.

Die Gleichung

$$A = E = \text{const.} - RT ln c$$

ergiebt sich übrigens auch sofort aus der Theorie des thermodynamischen Potentials nach S. 613.

Handelt es sich nicht um die Auflösung eines einwerthigen Ions, sondern eines $n$-werthigen, so wird

$$dA = -\frac{RT}{n} \cdot \frac{dp}{p}$$

und entsprechend

$$E = \frac{RT}{n} . ln \frac{C}{c}.$$

Die obigen, von mir im Jahre 1889 abgeleiteten Gleichungen enthalten sowohl die Theorie der galvanischen Stromerzeugung wie auch die der galvanischen Polarisation.

Wir wollen nunmehr den Fall betrachten, dass zwei gleiche Elektroden eines einwerthigen Metalles eintauchen in zwei verschieden koncentrirte Lösungen eines aus dem betreffenden Metalle gebildeten Salzes; dann haben wir eine Koncentrationskette, z. B. nach dem Schema

$$Ag \quad AgNO_3 \quad AgNO_3 \quad Ag$$

In dieser galvanischen Kombination haben wir drei Berührungsstellen verschiedener Leiter und entsprechend auch drei Potentialdifferenzen, die wir einzeln berechnen können, und deren Summe die Gesamtkraft der Kette ergiebt. An der einen Berührungsstelle Metall — [illegible] haben wir die Kraft [illegible], an der Berührungsstelle der [illegible] Lösungen nach [illegible]. An der [illegible] Berührungsstelle Metall — Elektrolyt die Kraft [illegible], somit [illegible] Gesamtkraft der Kette

[illegible]

[illegible]

Die elektromotorische Kraft derartiger Ketten kann unter Umständen sogar sehr beträchtlich werden, wenn wir nämlich eine der Koncentrationen ($c_1$ oder $c_2$) ausserordentlich klein machen; so ist die elektromotorische Kraft der Kette

$$Ag \mid 0{,}1\ AgNO_3 \mid 1{,}0\ KCl \mid AgCl \mid Ag$$

zu 0,51 Volt bestimmt worden; die verhältnissmässig hohe elektromotorische Kraft dieser Kette mit zwei gleichen metallischen Elektroden erklärt sich eben daraus, dass der osmotische Druck der Silberionen in der Lösung von Silbernitrat recht beträchtlich, in der mit aufgeschwemmtem Chlorsilber versehenen Lösung von Chlorkalium wegen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers, die überdies noch sehr stark durch die Chlorionen heruntergedrückt ist, hingegen äusserst minimal ist. Wir können diese Anschauung sogar quantitativ bestätigen: $c_1$ beträgt 0,1 g-Ion pro Liter, da die Lösung von Silbernitrat 0,1 normal war; $c_2$ würde nach S. 600 bei 20° $1{,}1 \times 10^{-5}$ betragen, wenn kein Chlorkalium zugegen wäre, und da letzteres in normaler Lösung befindlich ist, so sinkt die Löslichkeit nach S. 495 auf $\left(1{,}1 \times 10^{-5}\right)^2 = 1{,}21 \times 10^{-10}$. Somit berechnet sich die elektromotorische Kraft der Kette zu

$$0{,}058\left(9 - {}^{10}\log 1{,}21\right) = 0{,}52 \text{ Volt},$$

was der direkten Messung (0,51) hinreichend nahe kommt; Berücksichtigung des Umstandes, dass die elektrolytische Dissociation des KCl und $AgNO_3$ nicht vollständig ist, würde den berechneten Werth noch ein wenig verkleinern[1]).

Handelt es sich um die Auflösung negativer Ionen (wie es z. B. bei einer mit Chlor beladenen Platinelektrode der Fall ist), so tritt ein Zeichenwechsel der Potentialdifferenz ein, und es wird in diesem Falle

$$E = -R\,T\ln\frac{C_1}{c_1} = R\,T\ln\frac{c_1}{C_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (III)$$

Bedecken wir Quecksilber mit dem sehr schwer löslichen Quecksilberchlorür, so wird bei Stromdurchgang durch diese Elektrode je nach der Richtung des Stromes entweder Kalomel sich bilden oder reduzirt werden, es treten mit anderen Worten entweder Chlorionen aus der Lösung heraus oder in die Lösung hinein. Eine solche Elektrode verhält sich also elektrolytisch gerade so, als ob sie aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und es findet demgemäss auf sie unmittelbar die obenstehende Gleichung III Anwendung. Derartige Elektroden, die also aus einem Metalle bestehen, das von einem schwer löslichen Salze dieses Metalles bedeckt ist und die von einer Lösung bespült werden, in der die Koncentration der Anionen $c_1$ beträgt, haben wir S. 648 als **umkehrbare Elektroden zweiter Art** bezeichnet, während wir Elektroden, auf welche die Formel II (S. 665) Anwendung findet, **umkehrbare Elektroden erster Art** nennen. — Dass man übrigens die Elektroden zweiter Art auf solche erster Art zurückführen kann, ist an sich klar und beweist die oben mit der Elektrode zweiter Art Ag(AgCl) angestellte Rechnung.

---

[1]) Vgl. hierzu Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. **13.** 577 (1894).

Kombinirt man die Koncentrationskette

$$\text{Hg} \quad \text{HgCl} \quad \text{Chlorid } c_1 \quad \text{Chlorid } c_2 \quad \text{HgCl} \quad \text{Hg},$$

so kann man ihre Kraft mit Gleichung I und III genau so berechnen, wie S. 666 durchgeführt für Koncentrationsketten aus Elektroden erster Art. Wir finden so

$$E = \frac{2u}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Beispielsweise fand ich (Zeitschr. physik. Chem. 4. p. 161. 1889):

| Chlorid | $c_1$ | $c_2$ | E beob. | E ber. |
|---|---|---|---|---|
| HCl | 0.1 | 0.01 | 0.0926 | 0.0939 |
| KCl | 0.1 | 0.01 | 0.0532 | 0.0542 |
| LiCl | 0.1 | 0.01 | 0.0354 | 0.0336 |

In der ersten dieser drei Kombinationen addirt sich die an der Grenzfläche der beiden Elektrolyte wirkende Kraft zur Gesammtkraft, in der dritten subtrahirt sie sich von der Gesammtkraft, in der zweiten ist sie fast Null.

**Normale und anomale Spannungen.** Nach der Gleichung

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$$

ändert sich die Potentialdifferenz Metall/Elektrolyt bei Zimmertemperatur um $\frac{0.058}{n}$ Volt, wenn die Koncentration der $n$-werthigen Ionen des Metalls sich um eine Zehnerpotenz ändert; es sind also die Aenderungen der elektromotorischen Kraft immerhin relativ geringfügig, wenn man mit mittleren Koncentrationen operirt, und selbst wenn die Ionenkoncentration um einige Vielfache variirt, so erfährt die Kraft der betreffenden Kombination meistens nur eine kleine procentische Aenderung. Anders aber wird die Sache, sobald man die Ionenkoncentration um viele Zehnerpotenzen verkleinert; dann treten natürlich sehr bedeutende Aenderungen der elektromotorischen Kraft auf.

So hat z. B. Silber in den Lösungen eines Silbersalzes mittlerer Koncentration annähernd dieselbe Spannung; beseitigt man aber durch irgend ein Mittel die Silberionen sehr weitgehend aus der Lösung, so erfährt die Spannung eine sehr erhebliche Aenderung. Man kann dies nun auf zwei verschiedenen Wegen erreichen, entweder dadurch, dass man mit einem geeigneten Fällungsmittel, z. B. einem Chloride, die Silberionen in Gestalt eines unlöslichen Salzes ausfällt, oder dass man ein Reagenz hinzufügt, welches wie z. B. Cyankalium (vgl. S. [illegible]), mit den Silberionen ein komplexes Salz bildet und dieselben so gleichsam in der Lösung verschwinden lässt. Auf diesen beiden Wegen ist es möglich, die Koncentration der Silberionen ungeheuer stark, d. h. um viele Zehnerpotenzen zu verkleinern, und dementsprechend findet man, dass Metalle in solchen Lösungen ganz andere, sogenannte „anomale" Spannungs-

differenzen zeigen, im Gegensatz zu an ihren Ionen reicheren, woselbst man die „normalen“ Spannungen beobachtet.

Taucht man ein Metall in eine Lösung, welche ursprünglich keine Ionen desselben enthielt, so beobachtet man im Gegensatze zu den oben betrachteten Fällen wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalles in mehr oder weniger grossen Mengen, je nach Umständen (z. B. unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft), in Lösung, und diesen sozusagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufällige Spannungsdifferenzen.

Als Beispiel, wie stark durch Ausfällung die Spannung eines Metalles gegen den Elektrolyten geändert werden kann, haben wir bereits S. 667 eine Koncentrationskette mit Silberelektroden von ungewöhnlich hoher elektromotorischer Kraft betrachtet. — Fügt man zum Kupfer im Daniellelemente eine hinreichend koncentrirte Cyankaliumlösung, so werden die Kupferionen so weitgehend addirt, dass die elektromotorische Kraft der Kombination ihr Zeichen wechselt, d. h. in einer solchen Kombination geht Kupfer in Lösung und reduzirt das Zink. — Eine Reihe weiterer solcher Beispiele findet man bei Hittorf (Zeitschr. physik. Chem. **10**, 593, 1892), der zuerst derartige Fälle eingehender untersucht hat, und bei Ostwald (Lehrbuch der allg. Chem. II. Aufl. Bd. II), der an der Hand meiner Formel die Erklärung dieser Anomalie der elektromotorischen Kräfte gegeben hat.

**Gasketten.** Platin mit Wasserstoff beladen verhält sich elektrolytisch wie eine aus metallisch leitendem Wasserstoff gefertigte Elektrode, Platin mit Sauerstoff beladen wie eine aus metallisch leitendem Sauerstoff gefertigte Elektrode. Eingetaucht in die Lösung eines Elektrolyts haben wir also eine galvanische Kombination von der elektromotorischen Kraft

$$E = RT ln \frac{C}{c} + \frac{RT}{2} ln \frac{C_1}{c_1} = \frac{RT}{2} ln \frac{C^2 . C_1}{c^2 . c_1};$$

darin sind $C$ und $C_1$ die Lösungstensionen der beiden Elektroden, $c$ und $c_1$ die Koncentrationen der Wasserstoffionen und doppelt geladenen Sauerstoffionen. Da in verdünnten wässerigen Lösungen

$$c^2 . c_1 = \text{konst.}$$

ist, so ist $E$ von der Natur der gelösten Stoffe unabhängig; bei Zimmertemperatur beträgt dieser für elektrochemische Rechnungen sehr wichtige Werth 1,08 Volt.

Die Spannung einer Wasserstoffelektrode ist in sauren und alkalischen Lösungen sehr verschieden (ca. um 0,8 Volt), weil die Koncentration der Wasserstoffionen in beiden Fällen nach S. 475 ungeheuer verschiedene Werthe besitzt, und dasselbe gilt natürlich von Sauerstoffelektroden.

In ähnlicher Weise lässt sich die Theorie aller Gasketten, die als Elektrolyt verdünnte Lösungen enthalten, mit Hülfe der osmotischen Theorie behandeln. — Zu beachten ist jedoch, dass die Lösungstension einer mit Gas beladenen Elektrode von der Grösse der Sättigung des Gases in der Elektrode abhängt, und zwar wächst natürlich die Lösungstension mit der Koncentration des gelösten Gases.

**Theorie der Elektrolyse.** Betrachten wir einen elektrolytischen Trog mit zwei unangreifbaren Elektroden, so werden sich bei der Elektrolyse an der Kathode die Kationen, an der Anode die Anionen abscheiden müssen; bezeichnen wir die elektromotorische Kraft, deren wir zum ersteren Vorgange bedürfen, mit $\varepsilon_1$, für den zweiten Vorgang mit $\varepsilon_2$, so ergiebt sich die Gegenkraft der Polarisation

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Nun wird sich das Kation um so leichter an der Kathode abscheiden, je höher seine Koncentration ist, und um so schwieriger, je verdünnter es ist; an der Hand ganz entsprechender Betrachtungen, wie wir sie S. 665 angestellt haben, finden wir

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{n} \ ln \ \frac{C}{c}$$

und

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{n} \ ln \ \frac{C_1}{c_1}.$$

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Kationen und Anionen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässrigen Lösungen operiren, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann von statten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft $E$, die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, gross genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten abzuscheiden. Auf diesen Punkt nachdrücklich hingewiesen, ihn im Anschluss an ältere Versuche von Helmholtz, Berthelot u. A. experimentell eingehend durchgearbeitet zu haben, das ist das grosse Verdienst, das sich Le Blanc[1]) um die Theorie der elektrolytischen Zersetzung erworben hat. Le Blanc zeigte also, dass die von mir für die galvanische Stromerzeugung eingeführten Begriffe und Formeln ohne Weiteres auch auf das umgekehrte Phänomen, die Elektrolyse, zu übertragen sind, und legte damit den Grund zur osmotischen Theorie der Elektrolyse. Dieser Forscher hat auch gleichzeitig mannigfache wichtige Anwendungen seines Satzes gemacht.

So war es denn z. B. möglich[2]), durch die Anwendung verschiedener Spannungen eine Methode zur elektrolytischen Trennung verschiedener Metalle zu gründen; nicht die Stromdichte also ist es, die primär für den elektrolytischen Prozess maassgebend ist, sondern die Spannung an den Elektroden.

In der nachstehenden kleinen Tabelle — ihre genauere Feststellung und ihre Erweiterung für die wichtigsten bekannten Ionen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **8.** 299 (1891); **12.** 333 (1892).

[2]) Dies zeigte bereits M. Kiliani (1883); die weitere Ausführung dieses Gedankens übernahm auf Anregung von Le Blanc H. Freudenberg, Zeitschr. physik. Chem. **12.** 97 (1893).

scheint eine Aufgabe von der grössten Bedeutung zu sein — sind einige Zahlenangaben zusammengestellt, an die ich einige Bemerkungen knüpfen möchte.

Zersetzungsspannungen
für normale Koncentrationen.

| $\varepsilon_1$ (Kationen) | $\varepsilon_2$ (Anionen) |
|---|---|
| $\overset{+}{Ag}$ − 0,78 | $\bar{I}$ 0,52 |
| $\overset{++}{Cu}$ − 0,34 | $\overline{Br}$ 0,94 |
| $\overset{+}{H}$ 0,0 | $\bar{\bar{O}}$ 1,08* |
| $\overset{++}{Pb}$ + 0,17 | $\overline{Cl}$ 1,31 |
| $\overset{++}{Cd}$ + 0,38 | $\overline{OH}$ 1,68* |
| $\overset{++}{Zn}$ + 0,74 | $\overline{\overline{SO_4}}$ 1,9 |
| | $H\overline{SO_4}$ 2,6 |

Diese Zahlen (vgl. obige Formeln) beziehen sich auf Normalkoncentration der Ionen; eine Verminderung der Koncentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach unseren früheren Betrachtungen (S. 668) die Werthe um $\frac{0,058}{n}$ Volt ($n$ = Zahl der Ladungen oder chemischer Werth des Ions). Die Spannung des Wasserstoffs ist Null gesetzt; da wir ja immer Anode und Kathode haben, so kann zu allen obigen Zahlen ein beliebiges, aber gleiches additives Glied hinzugefügt werden, d. h. über einen Werth dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werthe für $\bar{\bar{O}}$ und $\overline{OH}$ (mit einem * bezeichnet!) beziehen sich auf eine Lösung von normaler Koncentration der Wasserstoffionen. Um $\bar{\bar{O}}$, wie auch um $\overline{OH}$ aus normaler $\overline{OH}$-Koncentration abzuscheiden, gebrauchen wir 0,8 Volt weniger, um $\overset{+}{H}$ aus der gleichen Lösung in Freiheit zu setzen, 0,8 Volt mehr, als in saurer Lösung, wie es sich aus der in diesen Fällen bekannten Koncentration der Ionen des Wassers berechnen lässt.

Aus den obigen Zahlen lassen sich eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. So können wir zunächst die Zersetzungsspannungen aller Ionenkombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung 0,94 + 0,74 = 1,68 Volt, wenn sich die Ionen daselbst in Normalkoncentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert 1,31 + 0 = 1,31 Volt u. s. w. Wir ersehen, dass es leicht möglich ist, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, weil die Differenz ihrer Lösungstensionen fast 0,5 Volt beträgt; aber auch die elektrolytische Trennung des Jodes vom Brom, und des Broms vom Chlor ist gut ausführbar [1]).

[1]) Vgl. Specketer, Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 539 (1898).

Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegentheil bei der Zersetzung 0,26 Volt gewinnen (0,52 — 0,78 = — 0,26). Jodsilber ist ja aber wegen seiner ungeheuer geringen Löslichkeit in Wasser in solchen Koncentrationen nicht zu erhalten, ja wir können aus obigen Zahlen schliessen, dass das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Jodsilber äusserst schwerlöslich sein muss, eine Schlussweise, die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.

Als ein weiteres Beispiel, das uns zu einigen interessanten Betrachtungen Veranlassung geben wird, wollen wir die Elektrolyse der Schwefelsäure betrachten. Bekanntlich entwickelt sich hier an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, vorausgesetzt natürlich, dass man mit unangreifbaren Elektroden operirt. Aus der obigen Tabelle schliessen wir, dass eine Elektrolyse erst von statten gehen kann, wenn man eine grössere Spannung als 1,08 Volt anwendet; mit dieser Spannung können an der Kathode die Wasserstoffionen, an der Anode die doppelt geladenen Sauerstoffionen herauselektrolysirt werden; thatsächlich findet man auch, wenn man eine kleine Platinspitze als Kathode und eine grosse platinirte Platinplatte als Anode benutzt, dass sich mit 1,1 Volt an der kleinen Spitze bereits stürmisch Wasserstoff entwickelt, und es kann die Elektrolyse mit dieser Kraft beliebig lange fortgesetzt werden. Wir haben hier also die Umkehr der S. 651 u. 669 besprochenen Knallgaskette. Stellen wir aber einer grossen, mit Wasserstoff geladenen Platinplatte als Kathode eine kleine Platinspitze als Anode gegenüber, so treten Sauerstoffbläschen daselbst erst bei Kräften über 1,66 Volt auf, d. h. erst wenn der Zersetzungspunkt der Hydroxylionen überschritten ist, und eigentlich stürmisch wird die Elektrolyse erst bei noch höheren elektromotorischen Kräften, bei denen auch $SO_4$-Ionen herauselektrolysirt werden können. Die doppelt geladenen Sauerstoffionen sind eben in so geringen Mengen vorhanden, dass eine flotte Elektrolyse mit ihnen nicht möglich ist, im Gegensatze zu den Wasserstoffionen, die ja sehr reichlich in der Lösung vorhanden sind und sich daher in sehr grosser Menge abscheiden können, sobald die hinreichende Spannung vorhanden ist. Günstiger liegt die Sache schon für die Hydroxylionen, deren Koncentration ja sehr viel grösser ist, als die der doppelt geladenen Sauerstoffionen, aber damit eine sehr flotte Elektrolyse stattfinden kann, muss die Spannung so gross sein, dass sich sowohl an Kathode wie Anode eine in grösserer Koncentration befindliche Ionengattung abscheiden kann.

Bei der Elektrolyse der Bleisalze beobachtet man, dass an der Kathode Blei, an der Anode Bleisuperoxyd ausfällt. Nach der Auffassung von Liebenow (Zeitschr. für Elektrochemie **2.** S. 420, 1895/96) handelt es sich auch in diesem Falle um eine primäre Elektrolyse, indem nach seiner Anschauung das Bleisalz sich hydrolytisch spaltet im Sinne der Gleichung

$$\overset{++}{\mathrm{Pb}} + 2\mathrm{H_2O} = \overset{--}{\mathrm{PbO_2}} + 4\overset{+}{\mathrm{H}}.$$

In der That sind Verbindungen wie $PbO_2Na_2$, $PbO_2Ca$ u. s. w. bekannt. Elektrolysirt man eine Bleisalzlösung bei Gegenwart von Kupfersalz, so scheidet sich an

der Kathode anstatt Blei Kupfer ab, weil letzteres Metall eine viel kleinere Zersetzungsspannung hat; an der Anode fällt schliesslich alles Blei in Gestalt von Superoxyd aus (Verfahren von *Luckow* zur elektrolytischen Bestimmung des Bleis). — Fügt man hingegen zu einem Bleisalz Oxalsäure, so werden ihre negativen Ionen an der Anode leichter herauselektrolysirt, als die Bleisuperoxydionen, während an der Kathode sämmtliches Blei in Gestalt von Bleiionen ausfällt.

Im *Akkumulator* fallen bei der Ladung nach der Anschauung von *Liebenow* primär aus an der Kathode die $\overset{++}{Pb}$-Ionen, an der Anode die $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen. Wenn auch wegen der geringen Löslichkeit des Bleisulfats nur wenig von beiden Ionengattungen in Lösung ist, so findet durch das Bleisulfat der Elektroden eine fortwährende Ergänzung statt. Erst nach Aufbrauch des Bleisulfats wird die Schwefelsäure elektrolysirt, und es tritt an der Kathode Wasserstoff-, an der Anode Sauerstoffentwicklung ein.

**Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie.** Gewohnt ist man seit Langem, chemische Schlüsse aus der galvanischen Spannungsreihe der Metalle zu ziehen, die wir in der Tabelle S. 671 wiederfinden, und die hiernach ihren quantitativen Ausdruck in den Lösungstensionen bezw. den dadurch bestimmten Zersetzungsspannungen findet; keineswegs aber ist zu schliessen, dass nun immer etwa das Kupfer vom Zink ausgefällt werden muss. Vielmehr ist die Ionenkoncentration, wie schon mehrmals betont, ein zweiter ausschlaggebender Faktor, und gerade der oben (S. 669) erwähnte Versuch mit dem *Daniellelement* beweist uns ja, dass bei geeigneten Versuchsbedingungen auch umgekehrt das Zink vom Kupfer reduzirt werden kann.

Aehnliche Schlüsse lassen sich nun aber auch aus den Zersetzungsspannungen der Anionen ziehen; so ist bekannt, dass Brom aus der Lösung von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom rasch und sehr weitgehend auszufällen im Stande ist (wie weitgehend, ist übrigens nach den dargelegten Prinzipien leicht aus den Lösungstensionen zu berechnen). Wir haben hier bekanntlich die einfachen Reaktionen:

$$Br_2 + 2\bar{J} = J_2 + 2\overline{Br};$$
$$Cl_2 + 2\overline{Br} = Br_2 + 2\overline{Cl}.$$

Wir sehen ferner, dass Chlor im Stande sein muss, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht aber Brom oder gar Jod. Bekannt ist aber auch, dass die Entwicklung von Sauerstoff durch Chlor äusserst langsam vor sich geht, im grossen Gegensatz zu der Geschwindigkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negativen Ladungen zu entziehen im Stande ist. Dies wird uns nach dem Früheren nicht wunder nehmen; muss sich doch das Chlor, um in den Ionenzustand überzugehen, an das nur in ungeheuer geringer Menge vorräthige $\bar{\bar{O}}$ wenden, denn das relativ viel zahlreicher vertretene $\overline{OH}$-Ion, das nach Abgabe seiner negativen Ladung ja ebenfalls eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0,3 Volt fester, als das Chlorion.

Eine der interessantesten Reaktionen ist die *Wasserzersetzung*

durch Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff; die Bedingung dieses Vorgangs können wir leicht aus unseren früheren Betrachtungen (S. 670) ableiten. Die daselbst betrachteten elektrischen Kräfte wirken natürlich nicht nur auf die Ionen des betreffenden Metalles, sondern auch auf alle anderen etwa vorhandenen positiven Ionen, z. B. auch auf die Wasserstoffionen, die ja in jeder wässerigen Lösung vorhanden sind. Die Abscheidung der Wasserstoffionen muss erfolgen, sobald osmotischer Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs von Atmosphärendruck zu überwinden vermag, d. h. es muss $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ oder $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$ sein, worin sich der Index 1 auf das Metall, 2 auf den Wasserstoff bezieht, und $n_1$ den chemischen Werth des betreffenden Metalles bezeichnet.

Demgemäss sehen wir, dass für die Wasserzersetzung günstig sind:

1. grosser osmotischer Druck der Wasserstoffionen;
2. grosser elektrostatischer Zug, also grosse Lösungstension des Metalles und kleiner osmotischer Gegendruck der Ionen dieses Metalles.

Kalium zersetzt das Wasser stürmisch unter allen Umständen in Folge seiner ganz ungeheuer grossen elektrolytischen Lösungstension, weil wir weder den osmotischen Druck der Wasserstoffionen klein, noch denjenigen der Kaliumionen gross genug machen können, um seine Auflösung zu verhindern. — Zink besitzt hinreichende Lösungstension, um in sauren Lösungen das Wasser zu zersetzen, aber es wird hierzu unfähig, wenn wir die Koncentration der Zinkionen gross, die der Wasserstoffionen klein machen, also etwa Zink in eine neutrale Lösung von Zinksulfat tauchen. In stark alkalischen Lösungen vermag es wiederum lebhaft das Wasser zu zersetzen, trotzdem darin die Koncentration der Wasserstoffionen ausserordentlich klein ist, weil hier in Folge Bildung von Zinkaten die Koncentration der Zinkionen einen ganz ausserordentlich kleinen Betrag annimmt. — Quecksilber entwickelt trotz seiner kleinen Lösungstension in stark salzsaurer Lösung Wasserstoff, weil hier die Koncentration der Wasserstoffionen gross, die der Quecksilberionen wegen der durch die grosse Menge der Chlorionen vergrösserten Schwerlöslichkeit des Quecksilberchlorürs sehr klein ist. — Kupfer, dessen Ionen, wie wir vorhin sahen, von Cyankalium ungeheuer stark addirt werden, liefert in solcher Lösung trotz ihres Alkalititers stürmisch Wasserstoff, wenn wir das Kupfer mit Platindraht umwickeln.

Die oben dargelegten Bedingungen der Wasserstoffentwicklung durch Metalle sind nun ohne Weiteres auf die elektrolytische Abscheidung der Metalle zu übertragen. Wenn $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} < \frac{C_2}{c_2}$, wird das Metall, wenn $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$, wird der Wasserstoff leichter elektro-

lytisch abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung der Metalle ist also 1. die Koncentration der Metallionen möglichst gross, 2. diejenige der Wasserstoffionen möglichst klein zu machen. Nun ist in wässerigen Lösungen die Koncentration der Wasserstoffionen derjenigen der Hydroxylionen umgekehrt proportional; also muss man das Produkt der Koncentration von Metallionen und Hydroxylionen möglichst gross wählen. Hier ist nun aber nach den Gesetzen der Löslichkeit (S. 492) eine Grenze durch die Löslichkeit der Hydroxyde der Metalle gesteckt; wenn es also auf keine Weise gelingen will, aus wässerigen Lösungen das Aluminium oder Magnesium abzuscheiden, so ist der Grund hierin nicht allein in der grossen Lösungstension dieser Metalle, sondern auch in der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde zu suchen [1]).

An den Elektroden treten die Elemente oder Radikale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nichtdissociirten Moleküls durch die anderen Komponenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen; 2 Cl liefern $Cl_2$, 2 H liefern $H_2$, 2 $HSO_4$ liefern Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$ (Auffassung von F. W. Küster), der bekanntlich neuerdings von Elbs eingehend untersuchte Fall, 2 $KCO_3$ liefern nach v. Hansen und Constam [2]) überkohlensaures Kalium $K_2C_2O_6$. Zahlreiche andere sogenannte sekundäre Reaktionen, d. h. chemische Einwirkung der ihrer Elektricität beraubten Ionen, können vor sich gehen. Hierauf beruht die Anwendung der Elektrolyse zur Ausführung von Oxydation, Reduktion, Chlorirung u. s. w., welche Methoden neuerdings in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. A. mancherlei wichtige Resultate geliefert haben [3]).

Folgende Bemerkung scheint wichtig. Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Koncentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysirt; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisirender Kräfte variiren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäss nicht zweifelhaft sein, dass man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorirung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Grösse daher in enger Beziehung, aber sie

[1]) Vgl. hierzu Glaser, Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 355 (1898).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3.** 137 und 445 (1897).

[3]) Vgl. darüber besonders die Zusammenstellung von Loeb, Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 293.

hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem spezifischen Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäss keineswegs als das Maass der Fähigkeit eines Stromes, zu chloriren, oxydiren, reduziren u. s. w. angesehen werden.

**Theorie der galvanischen Polarisation.** Eine durch ein Voltameter hindurchgeschickte Elektricitätsmenge bedingt offenbar in allen Fällen zunächst Koncentrationsänderungen; die Theorie der galvanischen Polarisation ist also einfach die der Koncentrationsketten [1].

Die elektromotorisch wirksamen Koncentrationsänderungen können nun entweder hauptsächlich in einer Aenderung der Koncentration der Ionen des Elektrodenmetalles oder in einer Aenderung der von den Elektroden okkludirten Stoffe bestehen. Den ersten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden in Schwefelsäure. Passirt eine Elektricitätsmenge dies Voltameter, so wird an der Kathode die Koncentration der Merkuroionen verkleinert, an der Anode vergrössert und es resultirt eine Potentialdifferenz vom Betrage (S. 666)

$$E = \frac{RT}{n} ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Da $\frac{c_1}{c_2}$ ungeheuer gross werden kann, so werden unter Umständen in solchen Fällen sehr erhebliche Gegenkräfte erzeugt werden können, und zwar wird eine gegebene Elektricitätsmenge um so grössere Koncentrationsänderungen verursachen, je kleiner die Koncentrationen der Ionen des Elektrodenmetalles anfänglich sind. — Den zweiten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Platinplatten in Schwefelsäure; da diese durch den Sauerstoff der Luft beladen sind, so sind sie als bezüglich des Sauerstoffs umkehrbare Elektroden aufzufassen; da ferner die Koncentration der Sauerstoffionen im Elektrolyt durch kleine Elektricitätsmengen nicht merklich geändert wird, so sind elektromotorisch wirksam wesentlich die Koncentrationsänderungen des okkludirten Sauerstoffs. Die Grösse der elektromotorischen Gegenkraft ergiebt sich hier zu

$$E = \frac{RT}{4} ln \frac{c_1}{c_2},$$

worin $c_1$ und $c_2$ die Koncentrationen (aktiven Massen) des Sauerstoffs in den Elektroden bedeuten; der Faktor $\frac{1}{4}$ rührt daher, dass das $O_2$-Molekül elektrochemisch vierwerthig ist.

Ein Eingehen auf weitere Einzelheiten gehört in das Gebiet der reinen Physik.

Wegen weiterer Litteratur auf dem Gebiete der osmotischen elektrochemischen Theorie vergleiche das seit 1895 bei Knapp in Halle erscheinende Jahrbuch der Elektrochemie, herausgegeben von W. Borchers und W. Nernst.

---

[1]) Vgl. hierzu auch Warburg, Wied. Ann. **38.** 321 (1889).

**Allgemeine Theorie der Berührungselektricität**[1]. Das allgemeine Prinzip, durch welches man, wie in diesem Kapitel gezeigt, zu einer Vorstellung und numerischen Berechnung von Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Stoffen gelangt ist, lässt sich folgendermassen formuliren. Wir schreiben den Ionen dieselben Eigenschaften zu, wie den elektrisch neutralen Molekülen; betrachten wir nun irgend ein Phänomen, bei dem Moleküle eine Ortsveränderung erfahren („Molekularphänomen") und übertragen wir dasselbe auf freie Ionen, so wird im allgemeinen sich die Konsequenz ergeben, dass bei dem entsprechenden „Ionenphänomen" eine Scheidung von Anionen und Kationen stattfinden wird, was die Ausbildung einer Potentialdifferenz bedeutet. Offenbar können wir letztere berechnen, wenn wir die Gesetze des betreffenden Molekularphänomens kennen. Wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen sind die Mengen, die sich thatsächlich scheiden, unwägbar klein.

So führte die Betrachtung der Diffusion von Nichtelektrolyten (Molekularphänomen) zur Theorie der Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen, indem einfach die allgemeinen Gesetze der Diffusion auf die Diffusion von Elektrolyten (Ionenphänomen) angewandt wurden. — Der Vergleich der Löslichkeit gewöhnlicher Stoffe mit der Löslichkeit von Metallen führte zu der vielbenutzten Formel für die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt.

Einige weitere Beispiele seien kurz angedeutet. Hat eine Lösung in ihren Theilen verschiedene Temperatur, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes längs des Temperaturgefälles statt, das von Soret 1881 entdeckte Phänomen. Uebertragen wir dies Molekularphänomen auf die Lösung von Elektrolyten, so gelangen wir sofort zu der Anschauung, dass das Soret'sche Phänomen für die verschiedenen Ionen ebenso verschieden sein wird, wie es für verschiedene Molekülgattungen der Fall ist, d. h. wir kommen zu dem Resultate, dass sich Potentialdifferenzen in einer verschieden temperirten Lösung ausbilden müssen.

Es folgt leicht, genau wie S. 359, als Bedingung dafür, dass gleichviel positive wie negative Ionen längs des Temperaturgefälles wandern, die Gleichung

$$U\left(\frac{dp}{dx} + c\,\frac{dP}{dx} + ck'\,\frac{dT}{dx}\right) = V\left(\frac{dp}{dx} - c\,\frac{dP}{dx} + ck''\,\frac{dT}{dx}\right),$$

worin $T$ die variable Temperatur bedeutet und $k'$ und $k''$ die Kräfte angeben, welche die Ionen ausser den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treiben. Die Theorie, die van't Hoff (Zeitschr. physik. Chem. **1.** 487, 1887) für das Phänomen von Soret gegeben hat, setzt $k' = k'' = 0$, was aber der Wirklichkeit nicht immer entsprechen dürfte. Selbstverständlich ist obige Gleichung ohne weiteres der Verallgemeinerung für den Fall beliebig vieler gelöster Stoffe fähig (vgl. hierzu die eingehende Untersuchung über elektrolytische Thermoketten von W. Duane, Wied. Ann. **64.** p. 374, 1898).

Betrachten wir ferner die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (S. 454) und schreiben, wozu nach alter Analogie Be-

[1] Vgl. hierzu mein Referat „Ueber Berührungselektricität", Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8, woselbst sich auch eine Litteraturzusammenstellung findet.

rechtigung vorhanden ist, auch jedem einzelnen Ion einen spezifischen Theilungskoefficienten zwischen zwei Lösungsmitteln zu, so würde daraus folgen, dass die Ionen sich zwischen zwei Phasen nicht in elektrisch äquivalenter Menge vertheilen, wenn auf sie keine anderen Kräfte einwirken würden, als die aus der Existenz eines Theilungskoefficienten sich ergebenden. Nun müssen aber bekanntlich im Innern einer homogenen Phase die Ionen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein; damit dies geschieht, muss eine andere Kraftwirkung hinzutreten, und man erkennt leicht, dass diese wiederum elektrostatischer Natur sein, d. h., dass zwischen zwei homogenen Phasen im allgemeinen eine Potentialdifferenz sich ausbilden wird. Derartige Erscheinungen dürften u. a. bei der Okklusion von Gasen seitens der Elektroden, sowie bei dem Niederschlagen eines Metalles auf ein zweites mitspielen und zur Erklärung der Polarisationserscheinungen, sowie des Verhaltens der inkonstanten Ketten hinzuzuziehen sein.

Es liegt nun schliesslich sehr nahe, auch die S. 347 hypothetisch eingeführten Elektrons der gleichen Betrachtungsweise zu unterwerfen. Sind in der That die Metalle gleichsam Lösungsmittel, welche positive und negative Elektrons in verschiedenen Koncentrationen enthalten, so würde eine Betrachtung der Ortsveränderungen, welche dieselben unter verschiedenen Bedingungen erfahren, ganz analog wie wir es für die Ionen durchgeführt haben, zu einer Theorie der Potentialdifferenz in verschiedenartigen oder verschieden temperirten Metallen führen.

## IX. Kapitel.

# Photochemie.

**Wirkungen des Lichtes.** Wenn Aetherschwingungen ein beliebiges materielles System passiren, so sind sie im Stande, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen hervorzurufen: einerseits erhöhen sie die Temperatur des Systems, indem ihre Energie sich theilweise in Wärme umsetzt; andrerseits erzeugen sie Veränderungen chemischer Natur, was natürlich gleichfalls auf Kosten eines gewissen Betrages ihrer Energie vor sich geht. Die erstere Erscheinung haben wir bereits S. 327 als Lichtabsorption kennen gelernt; die Besprechung der zweiten, welche wir als „photochemische Absorption“ bezeichnen wollen, wird den Gegenstand dieses Kapitels bilden.

Während die gewöhnliche Lichtabsorption eine ganz allgemeine Erscheinung ist, indem jeder Stoff, freilich in einer mit seiner Natur und der Wellenlänge des Lichtes sehr veränderlichen Weise, die Energie der Aetherschwingungen theilweise und bei hinreichender Dicke der durchstrahlten Schicht sogar vollständig in Wärme umzusetzen vermag, beobachtet man die sogenannten „chemischen Wirkungen des Lichtes“ nur in Ausnahmefällen, indem nur relativ selten Belichtung

einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines in Umwandlung begriffenen oder auf den Gleichgewichtszustand eines in chemischer Ruhe befindlichen Systemes auszuüben vermag; freilich ist dadurch keineswegs ausgeschlossen, dass wohl auch die photochemische Wirkung eine allgemeine ist und nur häufig einen zu geringen Betrag besitzt, um unter den jeweilig untersuchten Bedingungen merklich zu werden.

Die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes, wie sie sich z. B. im Bleichprozess, in der Bildung der grünen Farbe der Pflanzen, in seinem zerstörenden Einfluss auf gewisse Malerfarben u. s. w. zeigen, sind seit dem Alterthume bekannt; doch erst die neuere Forschung hat uns die Lichtempfindlichkeit zahlloser Verbindungen kennen gelehrt und zur Ueberzeugung geführt, dass man es hier mit einer sehr merkwürdigen Wechselwirkung zwischen den Aetherschwingungen und den chemischen Kräften zu thun hat, welche das höchste Interesse verdient. Die Aufzählung und Beschreibung der einzelnen hierher gehörigen Erscheinungen würde zu viel Raum in Anspruch nehmen und sei hierüber auf die sehr vollständige Zusammenstellung der Literatur verwiesen, welche Eder[1]) erbracht hat. Es sei nur betont, dass sowohl Gase, z. B. Chlorknallgas, als auch Flüssigkeiten, wie z. B. Chlorwasser, welches unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff entwickelt, als auch feste Körper, wie weisser Phosphor, der im Lichte in rothen sich verwandelt, oder Zinnober, der im Lichte schwarz wird, auf Aetherschwingungen reagiren können; dass ferner der photochemische Prozess sowohl in der Bildung, wie es beim Chlorknallgas der Fall ist, als auch im Zerfall einer Verbindung bestehen kann, wofür die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs unter Ausscheidung von Phosphor ein Beispiel bildet.

Während also einerseits die Art der Lichtwirkung beim photochemischen Prozesse je nach der Natur des belichteten Systems im Gegensatze zur gewöhnlichen Absorption, die stets zu einer Wärmeentwicklung Veranlassung giebt, die allergrösste Mannigfaltigkeit aufweist, ist sie in nicht minderem Grade wie diese von der Wellenlänge der angewandten Lichtart abhängig; wir kennen photochemische Reaktionen, die vorwiegend entweder von den ultrarothen oder von den sichtbaren- oder von den ultravioletten Strahlen des Spektrums ausgeübt werden, und in allen Fällen hängt die Intensität der photochemischen Wirkung im höchsten Maasse von der Wellenlänge des Lichtes ab, ein Umstand, dem bei derartigen Untersuchungen die grösste Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Nach Diskussion des bisherigen Beobachtungsmateriales gelangt Eder[2]) zu einigen allgemeinen empirischen Sätzen, deren wesentlicher Inhalt in folgender Fassung hier wiedergegeben sei:

---

[1]) Handbuch der Photographie, Halle 1884, S. 10; Fehling's Handwörterbuch unter „Chemische Wirkungen des Lichtes". Vgl. ferner besonders M. Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **26**, Heft 3 (1898).

[2]) L. c. S. 28 u. Beibl. zu Wied. Ann. **4.** 472 (1880).

1. Licht jeder Wellenlänge, von den infrarothen bis zu den ultravioletten Strahlen, ist einer photochemischen Wirkung fähig.

2. Nur solche Strahlen können wirksam sein, die vom Systeme absorbirt werden, so dass die chemische Lichtwirkung eng mit der optischen Absorption verknüpft ist; umgekehrt aber bedingt natürlich optische Absorption durchaus nicht nothwendig chemische Wirkung.

3. Je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes kann jede Lichtsorte oxydirend und reduzirend wirken; doch lässt sich im allgemeinen sagen, dass das rothe Licht auf metallische Verbindungen meistens oxydirend, das violette Licht hingegen meistens reduzirend wirkt. Der Fall, dass das rothe Licht auf metallische Verbindungen mitunter auch reduzirend wirken kann, tritt namentlich bei der latenten Lichtwirkung[1]) der Silbersalze ein; eine oxydirende Wirkung der violetten Strahlen auf metallische Verbindungen ist bis jetzt nicht mit Sicherheit beobachtet worden. — Auf die Verbindungen der Metalloide unter einander scheint fast immer das violette und blaue Licht am kräftigsten einzuwirken, wie z. B. auf Chlorknallgas, Salpetersäure, schweflige Säure, Jodwasserstoff etc., doch wird Schwefelwasserstoffwasser durch rothes Licht rascher zerstört. Die Lichtwirkung ist je nach der Natur der Substanz theils oxydirend, theils reduzirend. Auf organische Verbindungen (namentlich farblose) wirkt in den meisten Fällen das violette Licht am stärksten oxydirend ein; Farbstoffe werden von jenen Lichtstrahlen am kräftigsten oxydirt, welche sie absorbiren.

4. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selber, sondern auch die Absorption beigemengter Stoffe spielt häufig eine wichtige Rolle, indem die Lichtempfindlichkeit des ersteren für jene Strahlen, welche die letzteren absorbiren, gesteigert werden kann. (Optische Sensibilisation.)

5. Eine dem lichtempfindlichen Körper beigemengte Substanz, welche eines der bei der photochemischen Reaktion entstehenden Produkte (Sauerstoff, Brom, Jod etc.) bindet, befördert dadurch, dass sie die Rückbildung unmöglich macht, die Reaktionsgeschwindigkeit, was als eine Folgerung aus dem Gesetze der Massenwirkung angesehen werden kann. (Chemische Sensibilisation.)

In vielen Fällen besteht, wie Roloff (Zeitschr. physik. Chem. **13**, S. 327, 1894) bemerkt, die Lichtwirkung wesentlich in einem Transport von Ionenladungen; vgl. auch die S. 679 erwähnte Abhandlung des gleichen Autors.

**Aktinometrie.** Die Wirkung des Lichtes auf ein chemisches System ist um so grösser, je intensiver die Aetherschwingungen sind, deren Einfluss es unterliegt; in der messenden Verfolgung eines beliebigen photochemischen Prozesses besitzt man also ein Mittel zur

---

[1]) Ueber die Anwendungen, welche die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze gefunden hat, vgl. besonders die Lehrbücher der Photographie von Eder (Halle 1884 und 1885) und H. W. Vogel (Berlin 1878, Ergänzung 1883).

Intensitätsbestimmung der chemisch wirksamen Strahlen. Die Apparate, welche zur Messung der photochemischen Lichtintensität konstruirt sind und sämmtlich auf der Beobachtung der Veränderungen beruhen, die irgend eine lichtempfindliche Substanz unter dem Einfluss der Aetherschwingungen erfährt, nennt man Aktinometer; da alle bisher empirisch gefundenen Gesetze der Photochemie mit ihrer Hülfe gewonnen sind, wird im Folgenden die Aufzählung der wichtigsten erfolgen.

Vorher jedoch sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, welche die Verwerthung der Angaben eines Aktinometers zu einem Schlusse auf die Intensität des wirkenden Lichtes betrifft. Die Angaben sämmtlicher Arten von Aktinometern sind durchaus individueller Natur; sie liefern in zweierlei Hinsicht nur relative Maasse der Lichtintensität, weil einerseits bei Anwendung der gleichen Lichtart der in jedem speziellen Falle hervorgerufene chemische Prozess ein nach Natur und Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des der Lichtwirkung ausgesetzten Systems verschiedener ist, und weil andrerseits bei Anwendung von aus Strahlen verschiedener Wellenlänge zusammengesetzten Lichtarten auch die Angaben des gleichen Aktinometers keineswegs der Lichtintensität proportional gehen, indem die verschiedenen Lichtarten je nach ihrer Wellenlänge ganz verschieden wirken. Auch das Auge, dessen Reaktionsfähigkeit für Aetherschwingungen höchst wahrscheinlich auf photochemischen Prozessen beruht, welche von jenen erzeugt werden, ist ein Aktinometer individueller Natur; weder die photometrisch noch die mittels der unten zu beschreibenden Aktinometer gemessenen Helligkeiten gehen unter einander oder mit der thermometrisch gemessenen Lichtintensität parallel, welche letztere als das absolute Maass der Strahlung angesehen zu werden pflegt. (Richtiger wäre es vielleicht, die freilich noch unbekannte Abnahme der freien Energie, welche mit dem Uebergange von strahlender Energie in Wärme verbunden ist, als Maass der Lichtintensität anzunehmen.)

Es hat sich jedoch ergeben, dass die Angaben einer Anzahl Aktinometer wenigstens annähernd einander proportional sind; während man aus den optisch-physiologischen Wirkungen zweier Lichtquellen auch nicht annähernd einen Schluss auf ihre photochemische Wirksamkeit zu ziehen berechtigt ist, liefern z. B. das Chlorknallgas- und das Chlorsilberaktinometer wenigstens im Grossen und Ganzen entsprechende Angaben.

Chlorknallgasaktinometer. Dasselbe beruht auf der von Gay-Lussac und Thénard (1809) entdeckten Einwirkung des Lichtes auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, welche bei intensivem Lichte mit einer zur Verpuffung führenden Geschwindigkeit, bei schwächerem jedoch stetig und allmählich vor sich geht; es wurde von Draper (1843) konstruirt und später von Bunsen und Roscoe[1]), welche die Abnahme eines unter konstantem Drucke eingeschlossenen

[1]) Pogg. Ann. **96.** 96 u. 373, **100.** 43 u. 481, **101.** 255, **108.** 193 (1855—59).

und über Wasser befindlichen Volumens Chlorknallgas in Folge Bildung von Salzsäure und ihrer Absorption durch das Wasser messend verfolgten, in eine zu exakten Bestimmungen geeignete Form gebracht. Da jedoch das Arbeiten mit diesem Apparate ungewöhnliche Anforderungen an Geduld und Geschicklichkeit stellt, so gingen Bunsen und Roscoe später zu dem Chlorsilberaktinometer[1]) über, bei dem die Zeit, deren es zur Schwärzung photographischen Papiers bis zu einer bestimmten Normalfarbe bedarf, als Maass der Lichtintensität dient.

Quecksilberoxalataktinometer. Eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat hält sich im Dunkeln beliebig lange unverändert, entwickelt aber im Lichte Kohlensäure und scheidet Quecksilberchlorür aus im Sinne der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Als Maass der Lichtintensität kann entweder die in Freiheit gesetzte Menge Kohlensäure oder die ausgefällte Menge des Quecksilberchlorürs dienen; letztere Methode giebt sehr viel genauere Resultate. Man verwendet nach Eder[2]) passend eine Lösung, die durch Zusammengiessen von 2 Liter Wasser, in welchem 80 g Ammoniumoxalat, und von 1 Liter Wasser, in welchem 50 g Sublimat aufgelöst sind, entstanden ist und in einem Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt sich befindet, welches allseitig lichtdicht verschlossen nur in seinem Deckel eine Oeffnung enthält. Da während der Belichtung sich die Koncentration der lichtempfindlichen Lösung ändert, so wächst die abgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs langsamer, als der zugeführten Lichtenergie entspricht; es muss daher eine diesbezügliche Korrektion angebracht werden, deren Betrag der von Eder mitgetheilten Tabelle entnommen werden kann. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Wirkung des Lichtes, was bei messenden Versuchen ebenfalls zu beachten ist. Der Apparat reagirt hauptsächlich auf die ultravioletten Strahlen.

An Stelle des Quecksilberoxalats kann in ähnlicher Weise auch oxalsaures Eisenoxyd oder Uranoxyd zur Verwendung kommen.

Elektrochemisches Aktinometer. Taucht man zwei chlorirte oder jodirte Silberelektroden in verdünnte Schwefelsäure, so wird, wie Becquerel (1839) entdeckte, zwischen ihnen eine elektromotorische Kraft wirksam, so lange man die eine Elektrode belichtet, und zwar fliesst der Strom in der Lösung von dem unbelichteten zum belichteten Pol. Die an einem empfindlichen Galvanometer abgelesene Stromstärke kann zur Bestimmung der Lichtintensität dienen. Die Angaben dieses Aktinometers gehen annähernd der photometrisch gemessenen Lichtintensität parallel; besonders brauchbar ist das Aktinometer von Rigollot[3]), das man sehr einfach sich aus zwei in der Bunsen-

[1]) Pogg. Ann. **117.** 529, **124.** 353, **132.** 404. Ueber die zahlreichen Modifikationen, welche dasselbe erfahren hat, um es den Bedürfnissen der praktischen Photographie anzupassen, vgl. Eder, Handbuch der Photographie. I. S. 174 ff.

[2]) Wiener Sitzungsber. **80** (1879); Handbuch I. S. 169.

[3]) Journ. de Phys. (3) **6.** 520 (1897).

flamme schwach oxydirten Kupferplatten herstellen kann, die in eine einprocentige Lösung eines Alkalihaloids eintauchen, und von denen nur eine der Wirkung des Lichts ausgesetzt wird.

**Photochemische Extinktion.** Da chemisch wirksames Licht offenbar eine gewisse Arbeit leistet, so war zu erwarten, dass es unter sonst gleichen Bedingungen in höherem Grade absorbirt wird, wenn es einen chemischen Prozess hervorruft oder beschleunigt, als wenn dies nicht der Fall ist. In der That beobachteten Bunsen und Roscoe[1]), dass Licht, welches eine Schicht von Chlorknallgas passirt hat, in höherem Grade in seiner chemischen Wirksamkeit, die durch das Chlorknallgasphotometer gemessen wurde, geschwächt wird, als wenn es die gleiche Schicht reinen Chlors durchstrahlt und so keine Gelegenheit zur Bildung von Salzsäuregas findet. In beiden Fällen erfährt das Licht eine Schwächung durch das lichtabsorbirende Chlor (von der Absorption durch Wasserstoff kann abgesehen werden); während sie aber im zweiten Falle auf die rein optische Absorption zurückzuführen und der Energieverlust des Lichts demgemäss in der entwickelten Wärme wiederzufinden ist, wird im ersten Falle ausserdem noch ein Bruchtheil zur Leistung chemischer Arbeit verbraucht, was eine stärkere Absorption bedingt. Dies Phänomen, welches höchst wahrscheinlich eine allgemeine Erscheinung und von hervorragendem Interesse für die Auffassungen ist, die man sich über den Mechanismus der chemischen Wirkungen des Lichtes bilden kann, wurde von Bunsen und Roscoe als „photochemische Extinktion" bezeichnet.

**Photochemische Induktion.** Eine weitere sehr bemerkenswerthe Thatsache, deren Entdeckung man ebenfalls den klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe verdankt, ist die photochemische Induktion, worunter man die Erscheinung versteht, dass häufig das Licht anfänglich nur langsam wirkt und erst nach einiger Zeit zur vollen Wirksamkeit gelangt. So betrugen die beim Scheine einer konstant brennenden Petroleumlampe während einer Minute gebildeten Salzsäuremengen $S$, gemessen durch die Verschiebungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Chlorknallgasaktinometers, bei den daneben stehenden Zeiten (Minuten):

| $t$ | $S$ | $t$ | $S$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 7 | 14,6 |
| 2 | 1,6 | 8 | 29,2 |
| 3 | 0,5 | 9 | 31,1 |
| 4 | 0,0 | 10 | 30,4 |
| 5 | 0,5 | 11 | 32,4 |
| 6 | 2,1 | | |

[1]) Pogg. Ann. **101.** 254 (1857).

Wie man sieht, wächst anfänglich die Wirkung, um nach etwa 9 Minuten konstant zu werden; erst nach dieser Zeit ist die gebildete Salzsäuremenge dem Produkte aus Zeit und Lichtintensität proportional und das Aktinometer demgemäss zu Messungen brauchbar. Ueberlässt man hierauf das Aktinometer einige Zeit im Dunkeln sich selbst, so bedarf es einer neuen, jedoch kürzeren Bestrahlung, um es wieder in den Zustand überzuführen, in welchem es dem Produkt aus Lichtintensität und Insolationsdauer proportionale Angaben liefert; erst wenn der Apparat etwa eine halbe Stunde im Dunkeln stand, verschwindet der Einfluss der vorhergehenden Belichtung völlig.

Neuerdings hat es Pringsheim [1]) wahrscheinlich gemacht, dass die Erscheinung der Induktion auf die Bildung einer Zwischenverbindung zurückzuführen sei. Die Thatsache, dass feuchtes Chlorknallgas gegen Licht ausserordentlich viel empfindlicher ist als trockenes, und dass äusserst sorgfältig getrocknetes Knallgas sogar nur schwierig selbst im intensiven Lichte zur Explosion zu bringen ist, legt die Vermuthung nahe, dass die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff unter dem Einflusse des Lichtes nicht direkt nach der Gleichung

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

vor sich gehe, sondern dass Zwischenverbindungen der reagirenden Stoffe mit Wasser bei dem Vorgange eine wesentliche Rolle spielen. Wenn auch über die Natur dieser Zwischenverbindungen, die sich jedenfalls nur in minimaler Menge bilden, schwer sichere Auskunft zu erhalten sein wird, so vermag man mittels der Annahme allein, dass sie bei der Reaktion betheiligt sind und unter dem Einflusse des Lichtes entstehen, sich von der Erscheinung der Induktion Rechenschaft zu geben. Wenn z. B. das Chlor unter dem Einflusse des Lichtes auf Wasserdampf nach der Gleichung

$$\text{I.}\quad H_2O + Cl_2 = Cl_2O + H_2$$

einwirkt, und wenn in der zweiten Phase der Reaktion die entstandene Sauerstoffverbindung des Chlors wieder im Sinne der Gleichung

$$\text{II.}\quad 2H_2 + Cl_2O = H_2O + 2HCl$$

zerfällt, so erklärt sich einerseits die katalytische Wirkung des Wassers und andrerseits die Erscheinung der Induktion; die Salzsäurebildung muss nämlich nach dieser Auffassung anfänglich zu klein sein, weil erst, nachdem der hypothetische Zwischenkörper in hinreichender Menge gebildet worden ist, die zweite Phase der Reaktion, die zur Salzsäurebildung führt, zur Geltung kommen kann. Der Zustand, in welchem das Knallgas sich befindet, nachdem es unter der Einwirkung des Lichtes das Stadium der Induktion überwunden hat, ist eben dadurch charakterisirt, dass hier die Koncentration des hypothetischen Zwischenkörpers stationär geworden ist, indem er in jedem Augenblick durch

[1]) Wied. Ann. **32.** 384 (1887).

das Licht mit der gleichen Geschwindigkeit nach Gleichung I gebildet, wie nach Gleichung II wieder zersetzt wird.

In den bekannten Thatsachen, dass schwach vorbelichtete photographische Platten in einen Zustand grösserer Empfindlichkeit gebracht und dass im Einklange hiermit andrerseits unterexponirte Platten durch schwache Nachbelichtung gekräftigt werden können, hat man aller Wahrscheinlichkeit nach der photochemischen Induktion des Chlorknallgases analoge Vorgänge zu erblicken; beide Erscheinungen sind nämlich dahin zu deuten, dass auch die photographische Lichtwirkung in den ersten Augenblicken der Bestrahlung relativ langsam erfolgt und dass es einiger Zeit bedarf, ehe der Zustand maximaler Empfindlichkeit erreicht ist.

**Die latente Lichtwirkung der Silbersalze.** Von hohem, theoretischem und praktischem Interesse ist die sogenannte „latente Lichtwirkung" der Silbersalze (S. 680), welche zwar im Einzelnen noch vielfach Räthselhaftes bietet, in der Photographie jedoch seit Langem praktische Anwendung gefunden hat. Sämmtliche photographischen Methoden, vom Positivverfahren Daguerre's bis zum Kollodiumemulsions- und dem gegenwärtig fast ausschliesslich angewandten Gelatinetrockenplattenverfahren, beruhen nämlich darauf, dass man das Licht nicht bis zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes wirken lässt, sondern den Prozess weit früher abbricht und das Bild durch geeignete Behandlung der Platte im Dunkeln „entwickelt" oder „hervorruft"; die photographische Lichtwirkung besteht also nicht in einer merklichen stofflichen Veränderung der exponirten Platte, sondern sie erstreckt sich wesentlich nur darauf, dass die vom Lichte mehr oder weniger getroffenen Stellen der Platte bei nachfolgender Behandlung der letzteren mit entsprechend grösserer oder geringerer Geschwindigkeit reagiren. Indem die Einwirkung des „Entwicklers" oder „Hervorrufers" sichtbare Veränderungen erzeugt, erscheint ein Bild, und neben der richtigen Wahl der Expositionszeit besteht die Hauptkunst des Photographen darin, im richtigen Augenblick den Prozess der Entwicklung zu unterbrechen. Um das Bild haltbar zu machen, muss natürlich die vom Entwickler noch nicht affizirte, lichtempfindliche Substanz beseitigt werden (Fixirung); man bedient sich hierzu gewöhnlich geeigneter Lösungsmittel, durch welche man das unzersetzte Silbersalz entfernt.

Man unterscheidet zwischen der physikalischen und chemischen Entwicklung; erstere gelangt z. B. bei der Daguerreotypie zur Anwendung, welche darauf beruht, dass Quecksilberdampf sich am schnellsten auf denjenigen Stellen einer schwach oberflächlich jodirten Silberplatte niederschlägt, welche vom Lichte getroffen sind. Letztere finden wir bei dem modernen Verfahren, woselbst eine mit einer Gelatineschicht, in der Bromsilber suspendirt ist, überzogene Platte exponirt und hierauf mit einer reduzirenden Substanz (wässerige Lösung von Eisenoxalat, Hydrochinon, Pyrogallol etc.) behandelt wird;

die Reaktionsgeschwindigkeit des chemischen Umsatzes (Ausscheidung von Silber) ist an den bestrahlten Stellen der Platte am grössten. Worin nun aber jene latente Lichtwirkung besteht, ist nicht sicher bekannt und wird auch aus dem Grunde nur äusserst schwierig zu entscheiden sein, weil die stoffliche Veränderung, welche eine photographische Platte durch die Exposition erfahren hat, so minimale Mengen der lichtempfindlichen Substanz betrifft, dass eine chemische Untersuchung ausgeschlossen erscheint. Vermuthlich bilden sich Spuren von Subjodiden und Subbromiden, welche den Prozess der Entwicklung „katalytisch" beschleunigen[1]).

Sehr merkwürdig ist ferner die Entdeckung von H. W. Vogel (1878), wonach die photographischen Platten durch Beimengung geringer Mengen organischer Farbstoffe empfindlicher gemacht werden können (optische Sensibilisirung) und zwar häufig für die Lichtsorten, welche der Farbstoff absorbirt; man kann sich so nach Belieben z. B. roth- und gelbempfindliche Platten herstellen. Theoretisch vermag man sich von dieser Erscheinung bis jetzt in keiner Weise Rechenschaft zu geben; eine eingehende diesbezügliche Untersuchung von E. Vogel[2]) hat zu den Resultaten geführt, dass von den Eosinfarbstoffen Erythrosin und Dijodfluorescein am besten wirken, und dass im allgemeinen diejenigen Farbstoffe am besten sensibilisiren, welche selber am lichtempfindlichsten sind. Auffallender Weise wächst die sensibilisirende Wirkung mit Abnahme der Fluorescenz.

**Gesetze der photochemischen Wirkung.** Da zwischen den sichtbaren, den chemisch wirksamen und höchst wahrscheinlich auch den Strahlen sehr grosser Wellenlänge, welche durch elektrische Erschütterungen im Aether erzeugt werden können, keine anderen wesentlichen Unterschiede bestehen als eben die Verschiedenheiten der Wellenlänge, und da sie sämmtlich als durch die Fortpflanzung von im Lichtäther erzeugten Störungen hervorgerufen angesehen werden müssen, so kann von vornherein darüber kein Zweifel sein, dass man die chemisch wirksamen Strahlen wie alle anderen brechen, reflektiren und polarisiren kann, dass ihre Intensität mit der Entfernung von ihrem Entstehungspunkte (Lichtquelle) dem reziproken Werth des Quadrates der Entfernung proportional abnimmt, dass, wenn man in den Gang der Strahlen eine absorbirende Substanz einschaltet, ihre photochemische Wirkung nach den gleichen Gesetzen geschwächt wird wie ihre optische u. s. w. In der That hat die Prüfung dieser Gesetze die erwarteten Resultate gegeben[3]).

Eine reichhaltige Erfahrung ferner hat zu dem Ergebniss geführt, dass bei Belichtung eines photochemischen Systems die Wirkung nur

[1]) Vgl. den wichtigen Beitrag, den H. Luggin zur chemischen Theorie des latenten Bildes erbracht hat, Zeitschr. physik. Chem. **23.** 577 (1897).

[2]) Wied. Ann. **43.** 449 (1891).

[3]) Vgl. insbesondere die Untersuchungen von Bunsen und Roscoe.

durch die Menge des auffallenden Lichtes bedingt wird und davon unabhängig ist, in welcher Zeit die gleiche Anzahl gleichartiger Schwingungen dem Systeme zugeführt werden. Man spricht diesen Satz gewöhnlich dahin aus, dass bei Anwendung gleichartigen Lichtes die photochemische Wirkung nur von dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer abhängig ist.

So konnten Bunsen und Roscoe[1]) auf das schärfste nachweisen, dass die Zeit, deren es zur Erzeugung der Normalfärbung ihres lichtempfindlichen Papiers bedurfte, der Anzahl Lichtwellen proportional war, welche das Papier in der Sekunde trafen und durch Veränderung des Querschnittes der Oeffnung, durch welche Sonnenlicht eintrat, in genau bekannter Weise variirt wurde.

**Theorie der photochemischen Wirkung.** Ueber den Mechanismus, vermöge dessen die Energie der Schwingungen des Lichtäthers zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird, können zur Zeit nur vage Vermuthungen geäussert werden, wenn auch in Anbetracht des Umstandes, dass im Sinne der neueren Anschauungen die Lichtschwingungen durch elektrische Erschütterungen erzeugt werden, die Vermuthung nahe liegt, dass man es bei der chemischen Wirkung des Lichtes mit Erscheinungen zu thun hat, welche denen der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes nicht allzu ferne stehen. Allein die Zeit, um von diesem Gesichtspunkte aus zu Hypothesen spezieller Natur überzugehen, dürfte nicht eher gekommen sein, als bis die Anschauungen über die Mechanik des Leuchtprozesses selber zu grösserer Klarheit und mit grösserem Erfolge durchgearbeitet sein werden.

Wohl aber dürften die Prinzipien gefunden sein, nach welchen die formale mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufes unter dem Einflusse des Lichtes im gegebenen Falle zu erfolgen hat. Betrachten wir etwa ein homogenes (flüssiges oder gasförmiges) System, in welchem eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema S. 403 vor sich geht und die Reaktionsgeschwindigkeit demgemäss durch den Ausdruck

$$V = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \ldots$$

gegeben ist; dann wird sich die Wirkung des Lichtes einfach darauf zurückführen lassen, dass die Geschwindigkeitskoefficienten $k$ und $k'$ von der Lichtintensität abhängen, und es liegt die Annahme nahe, für die Erfahrungsthatsachen sprechen, dass die Aenderungen dieser Koefficienten für Licht der gleichen Sorte seiner Intensität proportional erfolgen. Hierdurch ist in der That die mathematische Beschreibung der photochemischen Prozesse gegeben; nur ist bei Ausführung der Rechnung darauf zu achten, dass wegen der optischen und photochemischen Absorption

---

[1]) Pogg. Ann. **117.** 536 (1862).

der Lichtstrahlen die Lichtintensität im Systeme von Punkt zu Punkt variirt, und dass demgemäss $k$ und $k'$ Funktionen des Ortes werden. Dies aber bedingt als weitere Komplikation, dass in Folge der wechselnden Reaktionsgeschwindigkeit Koncentrationsunterschiede im Systeme auftreten, die sich durch Diffusion ausgleichen werden, ein Punkt, welcher insbesondere für die Theorie der Flüssigkeitsaktinometer zu beachten sein wird.

Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn man die Lichtintensität im Systeme als konstant ansehen darf und wenn ausserdem die Reaktion fast vollständig vor sich geht, so dass $k' = 0$ wird, welche Bedingungen bei Wittwer's[1]) Versuchen erfüllt waren, der die Geschwindigkeit der Einwirkung von in Lösung befindlichem Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des Lichtes untersuchte; in diesem speziellen Falle reduzirt sich die obige allgemeine Gleichung einfach auf

$$V = -\frac{dc}{dt} = kc,$$

in der $c$ die Koncentration des Chlors bedeutet und die sich den Beobachtungen in der That recht gut anschliesst[2]).

Je nach der Aenderung, welche die Geschwindigkeitskoefficienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen erfahren, wird die Wirkung im Sinne oder gegen den Sinn der chemischen Kräfte erfolgen, welche bei der Reaktion thätig sind; im ersten Falle wird das Licht mehr auslösend wirksam sein, d. h. nur beschleunigend die Geschwindigkeit beeinflussen, mit welcher das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen sucht; im zweiten Falle wird durch das Licht der Gleichgewichtszustand verschoben und somit eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet werden.

Die vorstehenden Betrachtungen schliessen natürlich nicht aus, dass der Mechanismus einer Lichtreaktion ein anderer als der eines spontan verlaufenden chemischen Prozesses ist. Hierfür hat M. Bodenstein[3]) ein schönes Beispiel erbracht; die Zersetzung des Jodwasserstoffs (S. 407) im Licht ist eine unimolekulare Reaktion, während sein spontaner Zerfall durch die Wärme bimolekularen Charakters ist. Im ersten Fall verläuft der Prozess also im Sinne der Gleichung

$$HJ = H + J,$$

im zweiten

$$2HJ = H_2 + J_2.$$

Die Fragen, mit welchem Betrage in jedem einzelnen Falle das Licht im Sinne der chemischen Affinität oder im entgegengesetzten wirksam ist, harren noch grossentheils der Lösung; ihre Wichtigkeit wird am besten durch den Hinweis darauf klar werden, dass vielleicht

---

[1]) Pogg. Ann. **94.** 598 (1855).
[2]) Vgl. auch Lemoine, Compt. rend. **112.** 936. 992. 1124 (1891).
[3]) Zeitschr. physik. Chem. **22.** 23 (1897).

ausschliesslich photochemische Prozesse es sind, vermittels deren die Energie der Sonnenstrahlung als nutzbare Arbeit aufgespeichert wird und deren Produkte das Streitobjekt für die Thierwelt bilden. Der Kampf ums Dasein ist daher, wie Boltzmann[1]) betont, kein Kampf um die Grundstoffe — die Grundstoffe aller Organismen sind ja in Luft, Wasser und Erdboden im Ueberfluss vorhanden — auch kein Kampf um die Energie als solche, die als Wärmeinhalt die umgebende Materie in reichlichster Menge, aber in unverwandelbarer Form erfüllt, sondern ein Kampf um die freie, zur Arbeitsleistung verfügbare Energie, die in den Produkten der Pflanzenwelt, ähnlich wie elektrische Energie in einem Akkumulator, von dem Sonnenlicht angesammelt wird. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass eine ähnlich abschliessende Antwort, wie sie für die Probleme der Beziehung zwischen Wärme, elektrischer und chemischer Energie in den voranstehenden Kapiteln dieses Buches sich hat erbringen lassen, auch für die Verwandlungsfähigkeit von strahlender Energie in chemische einen Erfolg von höchster Bedeutung und einen weiteren Schritt auf dem Wege bedeuten würde, welcher die theoretische Chemie einst befähigen wird, der Lehre von den stofflichen Veränderungen in der Natur, welche bisher das Interesse und die Arbeitskraft der Chemiker vorwiegend in Anspruch nahmen, eine Lehre der Wandlungen der Energie vollkommen ebenbürtig an die Seite zu stellen.

---

[1]) Der zweite Hauptsatz der mech. Wärmeth. Vortrag, Wien, bei Gerold, 1886 S. 21.

# Autorenregister.

## I.



## J.



## K.



## L.



## M.



## N.

# Sachregister.

## A.



## B.

F.



G.

## H.



## I.

## J.



## K.



## L.

## P.



## Q.



## R.



## S.



## Berichtigungen.

S. 29, Z. 20 von oben lies: **Abnahme** statt Zunahme.

S. 30, Anmerkung lies: **irreversibel** statt irversibel.

S. 49, Z. 5 von oben lies: **Molekularwärmen** statt specifischen Wärmen.

S. 133, Anmerkung 1 lies: 299 statt 229.

S. 143, Z. 21 von oben lies: 9.1 statt 91.

S. 191, Z. 10 von oben lies: $\frac{Al}{1000}$ statt $\frac{Al}{875}$.

S. 191, Z. 14 von oben lies: $\frac{Co}{2070}$ statt $\frac{Co}{1773}$.

S. 191, Z. 18 von oben lies: $\frac{Pd}{1973}$ statt $\frac{Pt}{1973}$.

S. 191, Z. 20 von oben lies: $\frac{Sb}{700}$ statt $\frac{Sb}{890}$.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.





